

**NMR-spektroskopische Untersuchungen
zum wechselseitigen Einfluß
von Solvatmolekülen und makrocyclischen Liganden
auf die Dynamik von Co (II)-Komplexen**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Sieghard Hellmann
aus Bernburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**NMR-spektroskopische Untersuchungen
zum wechselseitigen Einfluß
von Solvatmolekülen und makrocyclischen Liganden
auf die Dynamik von Co (II)-Komplexen**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Sieghard Hellmann
aus Bernburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

06.07.1981

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. F. L. Dickert

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1979 bis Mai 1981 am Institut für
Physikalische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. F. Dickert durchgeführt.

Ihm gilt mein Dank für das stete Interesse
am Fortgang der Arbeit und viele fördernde
Diskussionen. Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke
danke ich für die freundliche Aufnahme in
das Institut.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	6
II.1.	NMR-Spektroskopie und Kinetik	8
II.2.	NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen	11
II.3.	Auswertungsverfahren	16
III.	Solvatation von Co(II)-Ionen in binären Gemischen	19
III.1.	Thermodynamik der Co(II)-Solvatation in Dimethylformamid-Methanol-Gemischen	19
III.2.	Kinetische Untersuchungen an gemischten Solvathüllen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$	25
III.3.	^{31}P -PFT-NMR Untersuchungen an $[\text{Co}(\text{HMPT})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$ -Komplexen	31
IV.	Der Einfluß von makrocyclischen Liganden auf das kinetische Verhalten von Co(II)-Komplexen	35
IV.1.	Kinetische Untersuchungen von Co(15-Krone-5) $^{++}$ -Ionen in Methanol-Nitromethan-Gemischen	35
IV.2.	Kinetische Untersuchungen von Co(15-Krone-5) $^{++}$ -Ionen in DMF-Methanol-Gemischen	48
IV.3.	^{19}F -NMR-Untersuchungen zur Dynamik von Co(15-Krone-5)-Trifluoracetat-Komplexen	54
V.	Lösungsmittelwechselwirkungen in binären Gemischen	59
VI.	Fehlerbetrachtung	64
VII.	Diskussion	65

VIII.	Experimenteller Teil	77
VIII.1.	On-line Meßwerterfassungs- und Auswertungssystem für die NMR-Spektroskopie	77
VIII.2.	Verschiebungsthermometer für ^{31}P -NMR-Messungen	83
VIII.3.	Durchführung der kinetischen Messungen	86
IX.	Zusammenfassung	89
X.	Anhang	94

I. Einleitung und Problemstellung

Lösliche Metallkomplexe haben eine wichtige Funktion sowohl im technischen als auch im biologischen Bereich. Vor allem die Komplexe der Übergangsmetalle werden im großen Umfang zur katalytischen Synthese organischer Verbindungen eingesetzt. Die Effektivität eines Metallkomplexes als Katalysator ist im starken Maße abhängig von der Wechselwirkung zwischen den um das Zentralion angeordneten Liganden (1). Ein sehr empfindliches Kriterium für die Ligand-Metall-Wechselwirkung ist die Kinetik. Die kinetischen Parameter stellen nämlich eine empfindliche Sonde für energetische Effekte dar.

So ist es von Interesse, das dynamische Verhalten von Metallkomplexen in Abhängigkeit von der Struktur der Koordinationshülle zu studieren. Durch Untersuchungen in binären Gemischen können Informationen über die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und den Metallionen einerseits und zwischen den unterschiedlichen Lösungsmitteln andererseits erhalten werden. Relativ wenig Ergebnisse liegen bisher zur Solvation paramagnetischer Ionen durch Neutral- bzw. geladene Liganden in ihren Gemischen vor (2).

Neben den zur Verfolgung schneller Reaktionen geeigneten Relaxationsverfahren (3, 4) stellt die NMR-Spektroskopie die weitaus universellste Methode dar, um rasch ablaufende chemische Austauschvorgänge zu erfassen. Die kinetischen Parameter der beteiligten Spezies können aus einer Linienformanalyse der NMR-Signale bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden. Gleichzeitig erlaubt diese Methode, strukturelle Aussagen über die vorliegenden Verbindungen zu treffen.

Als Zentralion wird das Cobalt(II)-Ion ausgewählt, welches besonders geeignet ist, mit Hilfe der Multikern-NMR-Spektroskopie strukturelle und kinetische Informationen in Lösung zu liefern. Das paramagnetische Co(II)-Ion

bewirkt für die koordinierten Liganden sehr große chemische Verschiebungen (5), die sehr empfindlich von der Geometrie der umgebenden Koordinationshülle abhängen (6). Kinetische Phänomene können daher, im Gegensatz zu diamagnetischen Systemen, über einen viel größeren Temperaturbereich verfolgt werden. Andererseits sind die NMR-Signale koordinierter Liganden durch den Paramagnetismus nicht zu sehr verbreitert (7).

Die koordinativen Eigenschaften der Liganden, gekennzeichnet durch die Donizität von Gutmann (8), lassen sich über einen großen Bereich systematisch ändern. Bei kleinen Molekülen treten im wesentlichen keine sterischen Effekte auf, sodaß direkte Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zum Metallion möglich sind. Aus Beobachtungen der Labilität gemischter Koordinationshüllen können Aussagen über den Mechanismus des Ligandenaustausches abgeleitet werden. Zusätzlich soll untersucht werden, inwieweit ein Zusammenhang zwischen dem Solvatationsverhalten und Solvens-Solvens Wechselwirkungen besteht.

Keine Untersuchungen liegen bisher zum Einfluß von Makrocyclen auf die Dynamik der ersten Koordinations-sphäre paramagnetischer Ionen vor. Durch das Einsetzen von Kronenäthern sollte es möglich sein, sterische Effekte gezielt zu erzeugen.

Diese makrocyclischen Liganden weisen selbst mit Alkali-ionen große Komplexbildung auf (9). Zusätzlich sind diese Verbindungen von biologischer Relevanz, da sie strukturelle Ähnlichkeit mit gewissen Antibiotika besitzen (10, 11). Die Komplexbildung wird bisher im großen Umfang sowohl unter thermodynamischen (11) als auch unter kinetischen Gesichtspunkten (10, 12) an Alkaliionen untersucht. Da in diesen diamagnetischen Systemen nur kleine Verschiebungen durch die Koordination des Makrocyclus resultieren, werden meist nur ausgemittelte Signale auf der NMR-Zeitskala

erhalten. Bei Verwendung paramagnetischer Ionen dagegen ergeben sich viel größere Verschiebungen. Folglich ist es möglich, viel genauere kinetische als auch die Struktur beschreibende Daten zu erhalten.

Weiterhin ist es von Interesse, welche Auswirkung koordinierter Kronenäther auf die Labilität der restlichen Solvatmoleküle besitzt. Um den Einfluß der hydrophoben Hülle des makrocyclischen Liganden 15-Krone-5 auf die kinetischen Parameter von Solvatmolekülen zu ermitteln, sollen die freien Koordinationsstellen von dem kleinen protischen Methanol, dem größeren aprotischen Dimethylformamid als auch dem geladenen Trifluoracetat-Anion eingenommen werden. Änderungen im Mechanismus des Ligandenaustausches sollten auf diese Weise systematisch zu verfolgen sein.

II. 1. NMR-Spektroskopie und Kinetik

Kommen bei schnellen, reversiblen Reaktionen die untersuchten Kerne periodisch in Zuständen verschiedener Larmorfrequenz ω_0 vor, so lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Linienform kinetische Parameter bestimmen (13, 14). Der kinetische Einfluß auf die Linienform der NMR-Spektren kann in Fällen ohne Kopplung durch McConnell's (15) Modifizierung der Bloch'schen (16) Gleichungen beschrieben werden. Zu diesem Zweck werden Lebensdauern, τ , eingeführt, die reziproken Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung entsprechen. Für n verschiedene chemische Verschiebungen ergeben sich $2n$ gekoppelte lineare Gleichungen, welche die Bewegung der in Phase und außer Phase präzedierenden magnetischen Momente beschreiben.

Am günstigsten formuliert man die Anwendung der modifizierten Bloch'schen Gleichungen auf Austauschphänomene

bei mehr als zwei Positionen verschiedener Lamorffrequenzen mit Hilfe von Matrizen.

Für den allgemeinen Fall mit n Positionen ergibt sich das Gleichungsschema II.1.1:

$$\begin{array}{ccccccc}
 -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2}\right)_1 \mu_{u1} & -(\omega_{o1} - \omega) \mu_{v1} & + \frac{\mu_{u2}}{T_2} & 0 & \cdots & = & 0 \\
 +(\omega_{o1} - \omega) \mu_{u1} & -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2}\right)_1 \mu_{v1} & 0 & + \frac{\mu_{v2}}{T_2} & \cdots & = & \omega_{r1} M_0 \\
 + \frac{\mu_{u1}}{T_1} & 0 & -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2}\right)_2 \mu_{u2} & -(\omega_{o2} - \omega) \mu_{v2} & \cdots & = & 0 \\
 0 & + \frac{\mu_{v1}}{T_1} & +(\omega_{o2} - \omega) \mu_{u2} & -\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2}\right)_2 \mu_{v2} & \cdots & = & \omega_{r2} M_0 \\
 + \frac{\mu_{u1}}{T_1} & 0 & + \frac{\mu_{u2}}{T_2} & 0 & \cdots & = & 0 \\
 0 & + \frac{\mu_{v1}}{T_1} & 0 & + \frac{\mu_{v2}}{T_2} & \cdots & = & \omega_{r3} M_0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots
 \end{array}
 \quad (II.1.1)$$

In Gl. II.1.1 bedeuten ω die Kreisfrequenz, ω_n die Resonanzfrequenz von Position n, T_2 die natürliche transversale Relaxationszeit bei Abwesenheit von chemischem Austausch, M_0 die totale Magnetisierung in z-Richtung, p_n den Molenbruch. ω_r ist der Intensität des Radiofrequenzfeldes proportional.

Das Absorptionssignal des Spektrums ist gegeben durch den Imaginärteil $I(\omega)$ der komplexen Gesamtmagnetisierung G, d.h. durch die Summe der G_{vi} :

$$I(\omega) = -\text{Im}(G) = - \sum G_{vi} \quad (\text{II.1.2})$$

In Matrixschreibweise lautet die Gleichung, mit der die Linienform berechnet werden kann:

$$I(\omega) = -\text{Im } i \omega_r M_0 \hat{P} \hat{A}^{-1} \hat{E} \quad (\text{II.1.3})$$

$\hat{E}$ Einheitsmatrix, $\hat{A}$ Kubo-Sack Matrix (17)

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} -(\alpha + \frac{1}{\tau})_1 & \frac{1}{\tau_2} & \frac{1}{\tau_3} & \dots \\ \frac{1}{\tau_1} & -(\alpha + \frac{1}{\tau})_2 & \frac{1}{\tau_3} & \dots \\ \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_2} & -(\alpha + \frac{1}{\tau})_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{II.1.4})$$

$$\text{mit } \alpha_n = \left[\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \right]_n$$

Die mathematische Lösung kann durch Transformation der Matrixgleichung in die diagonale Form erhalten werden. Die Diagonalisierung mit Hilfe des Gauss-Jordan Algorithmus (18) wird zweckmäßigerweise auf einem Kleinrechner programmiert, der mit dem Spektrometer on-line verbunden ist.

II. 2. NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen

In Lösungen paramagnetischer Komplexe bewirkt der ungepaarte Elektronenspin anormal große chemische Verschiebungen und sehr große Linienbreiten. NMR-Spektren sind nur unter bestimmten Bedingungen zu erhalten (19, 20).

Wechselseitige Abhängigkeit von Kernspin- und Elektronenspinrelaxationszeiten

Um NMR-Spektren von Lösungen reiner paramagnetischer Komplexe zu erhalten, muß die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit bestimmte Bedingungen erfüllen. Diese gehen aus zwei Gleichungen für die longitudinalen (T_1) und transversalen (T_2) Relaxationszeiten für Protonen hervor:

$$\frac{1}{NT_1} = \frac{2}{15} S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_I^2 \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\frac{1}{r^6} \right) \left(3\tau_c + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \frac{2}{3} S(S+1) \frac{A^2}{h^2} \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \quad (\text{II.2.1})$$

$$\frac{1}{N T_2} = S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_I^2 \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\frac{1}{r^6} \right) \left(\tau_c + \frac{13 \tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) \\ + \frac{1}{3} S(S+1) \frac{A^2}{h^2} \left(\frac{n_h}{N_p} \right) \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right) \quad (\text{II.2.2})$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

S Elektronengesamtspinzahlenzahl

g Elektronen-g-Faktor

β Bohr'sches Magneton

γ_I gyromagnetisches Verhältnis der Kerne

n_h Anzahl von Kernen in der Solvathülle des paramagnetischen Ions

N_p molare Konzentration der Kerne

N molare Konzentration des paramagnetischen Ions

ω_s Larmorfrequenz der Elektronen

τ_c Korrelationszeit für die dipolare Kern-Elektron-Wechselwirkung

τ_e Korrelationszeit für die Hyperfeinwechselwirkung

A Hyperfeinwechselwirkungskonstante

Das Verhältnis $(N n_h / N_p)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen Kern in der relaxationsfähigen Umgebung des paramagnetischen Ions anzutreffen.

In den Gleichungen II.2.1 und II.2.2 sind bereits die Vereinfachungen $\omega_I \ll \omega_s$, sowie $\omega_I^2 \tau_c \ll 1$, enthalten.

Die Kernspinrelaxationszeiten und damit die Linienbreiten der NMR-Signale variieren mit dem Quadrat des magnetischen Moments des paramagnetischen Komplexes in Lösung ($g^2 \beta^2 S(S+1)$), mit dem Quadrat der Stärke der skalaren Elektronenspin-Kernspin-Kopplung A^2 , sowie den Korrelationszeiten τ_c und τ_e .

Es erwies sich als notwendig, 3 weitere Korrelationszeiten einzuführen, welche ihrerseits mit τ_c und τ_e zusammenhängen:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r} \quad (\text{II.2.3})$$

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_h} \quad (\text{II.2.4})$$

τ_r Korrelationszeit für die thermische Bewegung des paramagnetischen Komplexes in der Lösung

τ_h Austauschzeit, die benötigt wird, um koordinierte Solvatmoleküle mit der Umgebung auszutauschen

τ_s Elektronenspin-Relaxationszeit des paramagnetischen Ions

τ_c und τ_e verursachen die Temperaturabhängigkeit der NMR-Linienbreiten von Lösungen mit paramagnetischen Ionen. Wenn die Elektronenspin-Relaxationszeit τ_s außerordentlich kurz ist, wird auch ohne Ligandenaustausch $1/\tau_e$ besonders groß. Anschaulich bedeutet dies, daß die Elektronenspins während einer bestimmten thermischen Bewegung des Moleküls ihre Spineinstellung so oft wechseln, daß die benachbarten Kerne nur noch ein ausgemittelttes Feld verspüren.

Für sehr kleine Korrelationszeiten τ_e des paramagnetischen Partners in der Größenordnung von 10^{-10} s bis 10^{-12} s ist $\omega_s^2 \tau_e^2 \ll 1$ und $T_1 \approx T_2$. Für diesen Grenzfall können auch in Lösungen paramagnetischer Ionen magnetische Kernresonanzsignale erhalten werden.

Liegt dagegen der Fall vor, daß τ_e einen relativ

großen Wert besitzt, resultiert $T_2 \ll T_1$ und die Kernresonanzlinien verbreitern sich über die experimentelle Nachweisgrenze hinaus, d.h. man erhält kein Signal mehr.

Kontaktverschiebungen und Pseudokontaktverschiebungen

Der Kern verspürt, wie erwähnt, wegen der raschen Elektronenspinrelaxation nur noch ein zeitlich ausgemitteltes Hyperfeinfeld der Elektronen. Daher führt die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin im Gegensatz zur ESR-Spektroskopie lediglich zu einer Verschiebung des NMR-Signals.

Die Größe dieses als "Kontaktverschiebung" bezeichneten Phänomens läßt sich angeben:

$$\mathcal{H} = -\mu_N (1+2\pi A_N) \left(\frac{I\hbar}{\mu_N} \right) \left(\frac{g|\beta| S(S+1)}{3kT} \right) H_0 \quad (\text{II.2.5})$$

A_N Hyperfeinaufspaltungskonstante, Maß für die Stärke der Kern-Elektron-Wechselwirkung

Aufgrund des zeitlich ausgemittelten Hyperfeinfeldes resultieren an Stelle von Aufspaltungen Verschiebungen, die auf das äußere Magnetfeld H_0 und den Hyperfeinterm zurückzuführen sind. Da im zeitlichen Mittel mehr Elektronen mit paralleler Spineinstellung den betrachteten Kern beeinflussen, wird das äußere Feld verstärkt. Der Betrag der Verschiebung nach tieferen Feldern hängt von der Boltzmann-Verteilung zwischen den magnetischen Elektronenniveaus ab:

$$\left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)_N = -A_N \left(\frac{\tau_e}{\tau_N} \right) \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} \quad (\text{II.2.6})$$

Diese Beziehung erlaubt, die Größe und das Vorzeichen der Hyperfein-Kopplungskonstanten A_N aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zu bestimmen. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante kann somit bei Kenntnis des Gesamtspins S nach Gl. II.2.6 berechnet werden. Die chemischen Verschiebungen wachsen mit steigendem magnetischen Moment des Komplexes an. Die Ursache hierfür liegt im g -Wert der ungepaarten Elektronen und einer großen Gesamtspinquantenzahl S .

Die Größe des Elektron-Kern-Kontaktes, repräsentiert durch die Hyperfeinwechselwirkungskonstante A_N , kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$A_N = \frac{8\pi}{3} h g_e \beta_e g_N \beta_N |\Psi(0)|^2 \quad (\text{II.2.7})$$

Wesentlichster Bestandteil ist $|\Psi(0)|^2$, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort des Kerns, auch als Spindichte am Punkt (0) bezeichnet.

Tritt der Fall ein, daß die paarweise vorliegenden Elektronen eines Moleküls die ungepaarten Elektronen so polarisieren, daß eine antiparallele Einstellung des magnetischen Vektors zum äußeren Feld energetisch bevorzugt wird, resultiert diamagnetische Verschiebung nach höheren Feldern. Da dieser Anteil der Spindichte $|\Psi(0)|^2$ in Gl. II.2.7 mit negativem Vorzeichen eingeht, wird A_N ebenfalls negativ und $\Delta H/H_0$ nimmt positive Werte an.

$|\Psi(0)|^2$ bezeichnet man bei paralleler Einstellung der freien Spins als positive, bei antiparalleler Einstellung als negative Spindichte. Das Vorzeichen der Spindichte legt somit in paramagnetischen Komplexen die Richtung der Signalverschiebung fest. Da nur bei Ausbildung kovalenter Metall-Ligand-Bindungen freie Spindichte in Ligandenbahnfunktionen gelangen kann, spiegeln die Verschiebungen magnetisch aktiver Ligandenkerne den

Charakter der Bindungsbeziehung zwischen Metall und Ligand wider.

Die dargelegte Theorie muß zusätzlich bei stark anisotropen g-Faktoren modifiziert werden (21).

Ein zusätzlicher Beitrag zur Verschiebung kann sich aus dipolaren Elektronen-Kern-Wechselwirkungen ergeben. Diese sind nach einem Vorschlag von McConnel (22) unter dem Begriff "Pseudokontakt" zusammengefaßt und enthalten Elektronenspin-Bahn-Wechselwirkung, Elektronenbahn-Kernspin-Wechselwirkung sowie dipolare Kopplung von Elektronenspin und Kernspin.

II. 3. Auswertungsverfahren

Die Linienform in der Kernresonanzspektroskopie stellt ein sehr empfindliches Kriterium für das Vorliegen von kinetischen Phänomenen dar. Neben verbreiterten separaten Signalen oder einem ausgemittelten Signal können sämtliche Zwischenmöglichkeiten der Linienform erhalten werden.

Dies ist in Abb. 1 für ein Zweiseitenproblem schematisch dargestellt. Die vorkommenden Größen bedeuten:

$$\tau = (\tau_A \tau_B) / (\tau_A + \tau_B) \quad (\text{II.3.1})$$

τ_A, τ_B mittlere Lebensdauer der Kerne in der Umgebung von A bzw. B

Δ Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Positionen A und B

ω_A, ω_B Resonanzfrequenzen in den zwei Bindungszuständen

ω_{AB} Lage des ausgemittelten Signals

T Temperatur

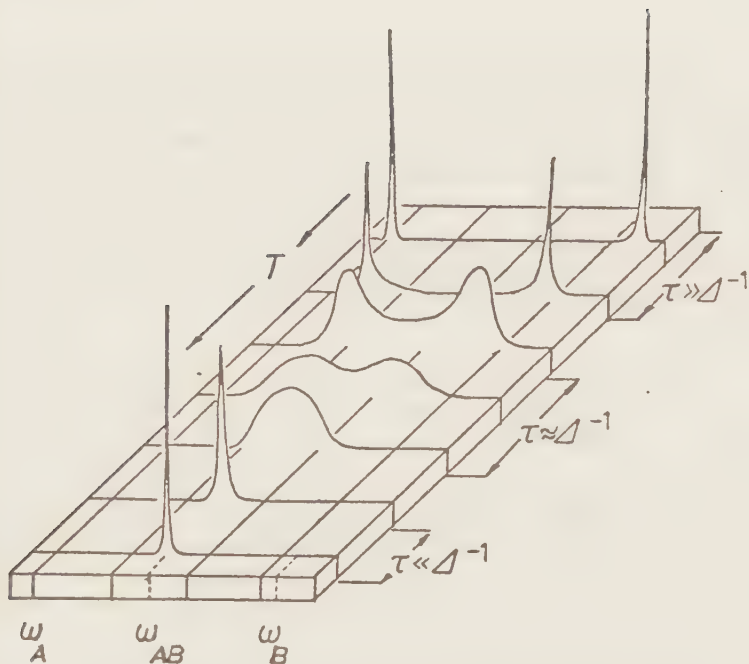


Abb. 1: Zweispinfall. Linienform des NMR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für den Fall einer kinetischen Untersuchung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nimmt man die Signale über einen möglichst großen Temperaturbereich auf.

Im Grenzfall $\Delta_i \approx \tau_i^{-1}$, d.h. weder der langsame noch der schnelle Fall liegt vor, sind kinetische Parameter nur aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Spektren zu gewinnen. Dazu bestimmt man im Gebiet des langsamen Austausches sowohl die Molenbrüche als auch die Verschiebungen und extrapoliert diese auf höhere Temperaturen. Mit den verbleibenden Parametern τ_i ist es dann möglich, im "trial and error" Verfahren den richtigen

Wert für die Austauschkonstanten zu finden. Bei geeigneten Konvergenzkriterien überläßt man die iterative Optimierung dem Computer, der das Ergebnis der Rechnung sofort im Maßstab des experimentellen Spektrums aufzeichnet.

Bei separaten Signalen und vernachlässigbarer natürlicher Linienbreite kann aus der Linienbreite unmittelbar die Verweildauer τ_i erhalten werden:

$$\tau = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{1/2}} \quad (\text{II.3.2})$$

Bei den untersuchten paramagnetischen Systemen setzt sich die Linienbreite aus kinetisch bedingtem und paramagnetischem Anteil zusammen. Eine Separation der kinetischen Information ist über Temperaturvariation möglich. Dazu trägt man wie in Abb. 2 den Logarithmus der Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ gegen die reziproke absolute Temperatur auf.

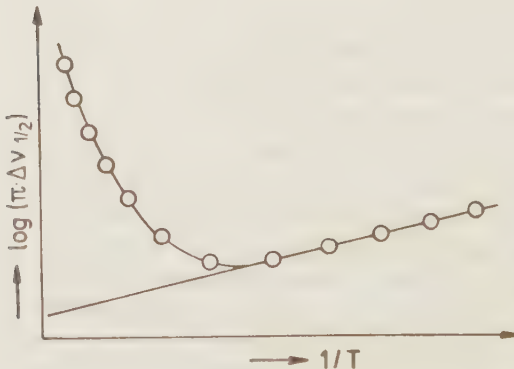


Abb. 2: Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordinierte Solvatmoleküle.

Der linke Kurventeil gibt die mit steigender Temperatur wirksam werdende kinetische Verbreiterung wieder, der rechte Kurventeil beschreibt die zunehmende paramagnetische Verbreiterung mit abnehmender Temperatur. Subtraktion des extrapolierten paramagnetischen Anteils im Gebiet der kinetischen Verbreiterung ergibt direkt die Geschwindigkeitskonstante k des Austausches bei der jeweiligen Temperatur.

Die Aktivierungsparameter der Theorie des Übergangszustandes, die Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Entropie $\Delta S^\ddagger$ der Aktivierung, wurden auf der Basis der bekannten Eyring-Gleichung berechnet.

Um sicherzustellen, daß die kinetischen Annahmen gerechtfertigt waren, wurden die Spektren on-line erfaßt und mit Hilfe der in Kap. II.1. beschriebenen Beziehungen simuliert.

III. Solvation von Co(II)-Ionen in binären Gemischen

III. 1. Thermodynamik der Co(II)-Solvation in Dimethylformamid-Methanol-Gemischen

Bei der Verwendung von Lösungsmittelgemischen besteht die Frage, wie sich die Zusammensetzung der ersten Koordinationshülle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des freien Lösungsmittels verhält.

Ein gut geeignetes System zur Untersuchung der Ionsolvation in binären Gemischen stellt $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Methanol/Dimethylformamid (DMF) dar. Der starke Donor DMF (Donizität: $\text{DN}=26,6$) ist ein aprotisches Molekül, während der schwächere Donor Methanol ($\text{DN}=19$) protische Eigenschaften besitzt. Die Mischung Methanol-DMF verhält sich nahezu ideal (23). Das paramagnetische Co(II)-Ion bewirkt deutlich getrennte, geometrieab-

hängige chemische Verschiebungen für koordinierte Liganden und führt zu nicht zu stark verbreiterten NMR-Signalen. Das Perchloratanion koordiniert selbst in konzentrierten Co(II)-perchloratlösungen nicht nachweisbar, wie aus den Integrationsergebnissen hervorgeht, und wird in der Literatur auch als komplex-chemisch inert bezeichnet (24).

Zudem lassen sich die thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen über den gesamten Bereich möglicher gemischter Solvathüllen durchführen. Von den beiden Extremen der reinen Komplexe ausgehend, können durch Zugabe des schwachen Donors Methanol zu $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$ bzw. des starken Donors DMF zu $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ die Eigenschaften der Solvathülle kontinuierlich verändert werden.

Bei sukzessiver Zugabe von DMF zu Lösungen von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ in Methanol treten mit zunehmendem DMF-Gehalt die Signale der Mischkomplexe mit 1, 2 und 3 DMF-Molekülen in der Koordinationshülle auf. Die Signale lassen sich durch Ausblendung je einer Molekülart mit d_4 -Methanol bzw. d_7 -DMF, Variation der Lösungsmittelzusammensetzung und Integration der Spektren über den gesamten Temperaturbereich identifizieren und bestimmten Komplexen zuordnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung mit wenig DMF-Anteil, d.h. es liegen hauptsächlich DMF-arme Komplexe vor, enthält die Abb. 3.

Bei Zugabe von DMF zu einer Lösung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ in Methanol wachsen zunächst die Signale L (CH_3OH) und H (CH_3OH) gleichsinnig an. Das Integrationsergebnis $\text{E}/\text{H} = 3,8$ ist unabhängig vom DMF-Gehalt in der Lösung und bleibt über den gesamten Temperaturbereich konstant. Bei weiterer Erhöhung des DMF-Anteils entstehen synchron die Signale D (CH_3OH) und F (CH_3OH).

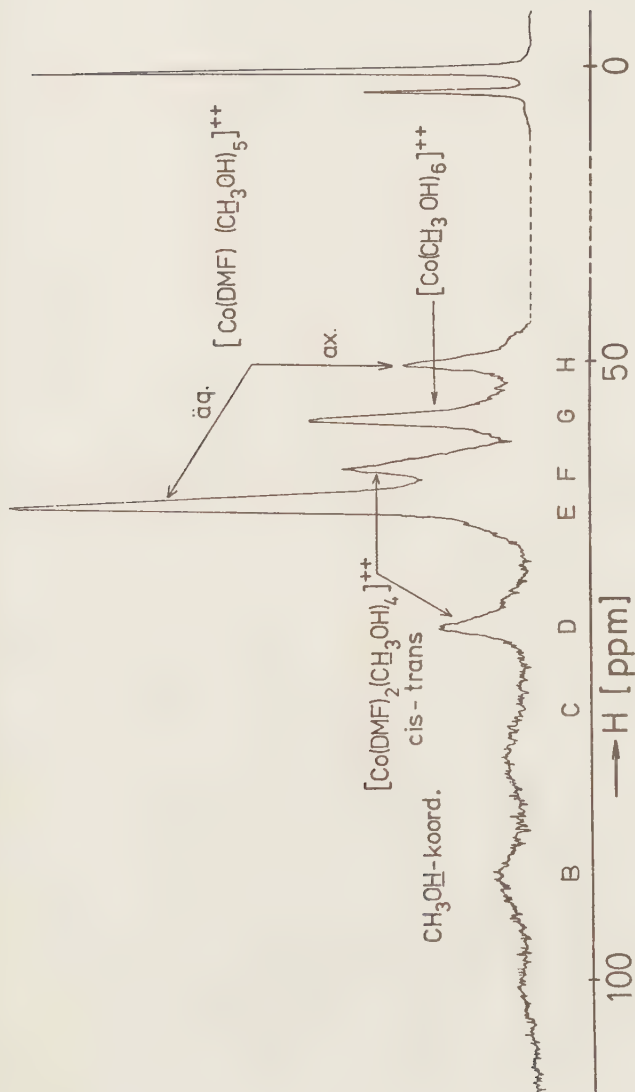
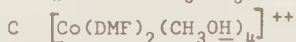


Abb. 3: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 223 K: 0,5 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$, 1,5 M DMF, 22,0 M CH_3OH . Die beobachtete Gruppe ist unterstrichen. Freies Lösungsmittel zeigt Signale nahe 0 ppm.

Das Verhältnis D/F ist innerhalb der experimentellen Genauigkeit unabhängig vom DMF-Gehalt, ändert sich jedoch mit der Temperatur.

Auf Grund des beobachteten Verhaltens lassen sich die Signale E und H einem Komplex $[\text{Co}(\text{DMF})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ zuordnen. Signal E entspricht den vier cis-ständigen Methanolkolekülen und Signal H dem trans-ständigen Methanol. Die beiden Signale D und F entstehen durch die Methylgruppen von Methanol in cis-, trans-
 $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$. Diese Deutung ist in Übereinstimmung mit dem Flächenverhältnis der zugehörigen OH-Signale: B $[\text{Co}(\text{DMF})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$



Die Signale von freiem Methanol sind nahe 0 ppm mit verminderter Einstrahlung aufgenommen und verdecken durch ihre hohe Intensität das Formylsignal von freiem DMF und die Methylsignale von koordiniertem und freiem DMF fast vollständig. Die Formylsignale von koordiniertem DMF sind durch die Hauptbande teilweise überdeckt, können jedoch in Lösungen mit d_4 -Methanol nachgewiesen werden.

Die Spektren von Lösungen, die 99 % deuteriertes CD_3OD enthielten, wurden parallel zu den gleichen Lösungen mit CH_3OH untersucht. Die Methylsignale von freiem und koordiniertem DMF zeigt die Abb. 4. Bei wenig DMF-Zugabe entsteht das mit "mono" bezeichnete Signalpaar bei 3,8 ppm und 1,3 ppm, welches den Methylsignalen von koordiniertem DMF in $[\text{Co}(\text{DMF})(\text{CD}_3\text{OD})_5]^{++}$ entspricht. Weitere Erhöhung des DMF-Gehalts bewirkt synchrones Anwachsen der Signalpaare bei 6,9 ppm und 4,6 ppm sowie bei -3,4 ppm. Das Verhältnis der beiden, mit "bis" bezeichneten, Signalpaare ist temperaturabhängig, jedoch konstant bezüglich DMF-Anteil und entspricht den Methylgruppen von koordiniertem DMF in cis-, trans- $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{CD}_3\text{OD})_4]^{++}$.

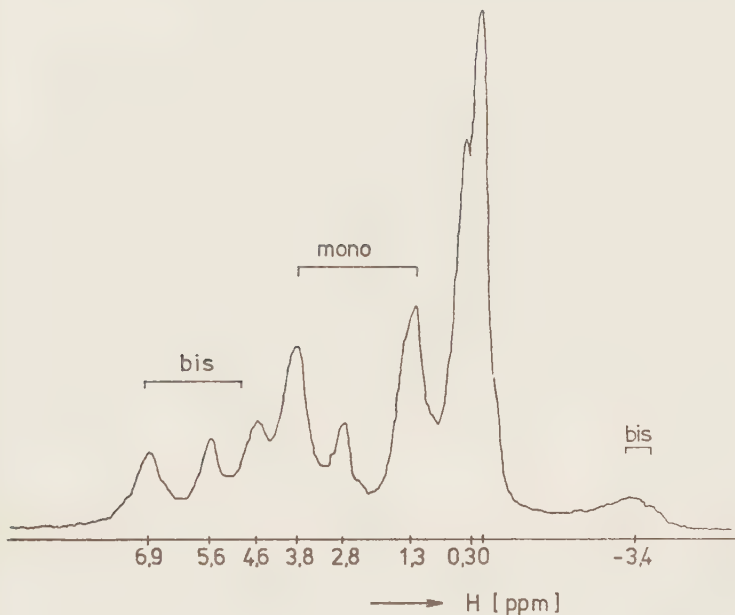


Abb. 4: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 223 K der

Lösung: 0,50 M $\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6(\text{ClO}_4)_2$

0,51 M DMF

20,5 M CD_3OD (99%)

mono: CH_3 - (DMF) in $[\text{Co}(\text{DMF})(\text{CD}_3\text{OD})_5]^{++}$

bis: CH_3 - (DMF) in $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{CD}_3\text{OD})_4]^{++}$

5,6 ppm: $-\text{CHO}$ von freiem DMF

2,8 ppm: $-\text{OH}$ von freiem Restmethanol (ca. 1%)

0,3 ppm: $-\text{CH}_3$ von freiem Restmethanol

0 ppm: $-\text{CH}_3$ von freiem DMF

Die DMF-Signale wurden in den Lösungen, die CD_3OD enthielten, integriert. Die gefundenen Flächenverhältnisse erlaubten eine Überprüfung der Signalzuordnung und bestätigten die bereits beschriebene Zuweisung der koordinierten Methanolsignale zu den Mischkomplexen.

Die Zusammensetzung der ersten Solvathülle läßt sich im gesamten Mischungsbereich bestimmen. Aus der Abb. 5 ergibt sich eine spezifische Koordination des DMF-Moleküls an Co^{++} -Ionen in Methanol-DMF-Gemischen bis zu einem Molenbruch von $x_{\text{DMF}}^{\text{koord.}} = 0,33$. Daraus ist ersichtlich, daß bis zu einem Verhältnis von $\text{DMF/Co} = 2$ DMF spezifisch am Co(II) -Ion koordiniert.

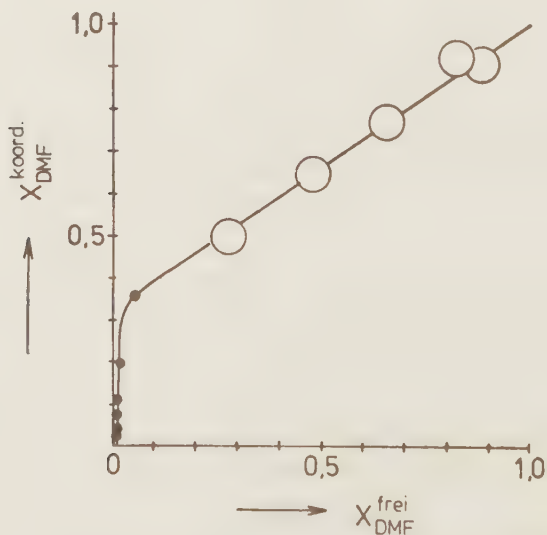


Abb. 5: NMR-spektroskopische Titrationskurve.
Molenbruch bei 223 K von koordiniertem DMF, d.h. Zusammensetzung der ersten Koordinationshülle, aufgetragen gegen den Molenbruch des freien Lösungsmittels DMF in Co(II) -perchlorat-Methanol/DMF-Gemischen.

• aus den koordinierten Signalen

○ aus den freien Signalen

III. 2. Kinetische Untersuchungen an gemischten Solvathüllen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$

Im System Co^{++} -DMF-Methanol kann der Einfluß der gemischten Solvathülle auf die kinetischen Parameter des Methanol- und des DMF-Austausches für fast alle Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$ untersucht werden. Durch entsprechende Deuterierung und geeignete Wahl der Lösungsmittelzusammensetzung lassen sich störende Überlappungen beseitigen und gleichzeitig günstige Intensitätsverhältnisse erzeugen.

Um kinetische Informationen zu erhalten, wurden die Relaxationsraten der Solvatmoleküle als Funktion der Temperatur gemessen. Abb. 6 bis 9 zeigen die zur Bestimmung der kinetischen Parameter benutzten Auftragnungen.

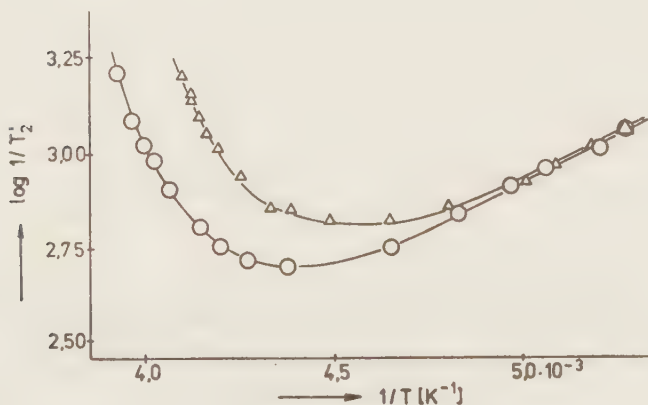
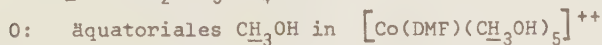
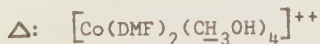


Abb. 6: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ der Methylgruppe von koordiniertem Methanol aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur.



Bei hohen Temperaturen sind die Linienbreiten hauptsächlich durch die Kinetik des Solvataustausches bestimmt. Überwiegend paramagnetische Linienverbreiterung tritt bei tiefen Temperaturen ein.

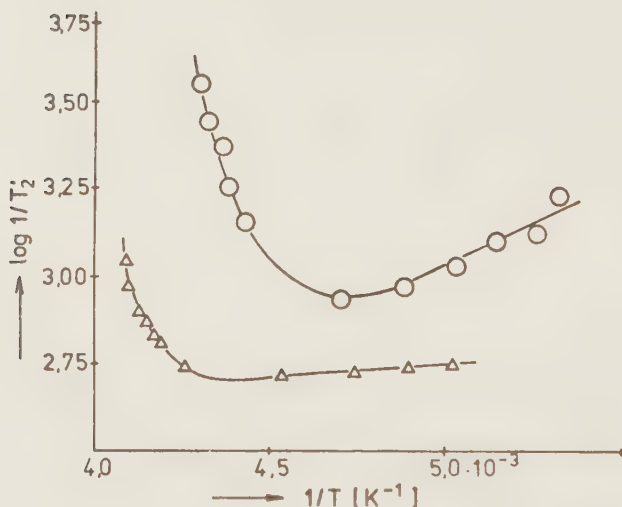
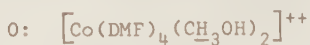


Abb. 7: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2^2$ der Methylgruppe von koordiniertem Methanol aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur.



In der vergleichenden Auftragung Abb. 8 ist bereits qualitativ eine starke Beschleunigung des DMF-Austausches mit zunehmender Zahl der DMF-Moleküle in der Solvathülle erkennbar.

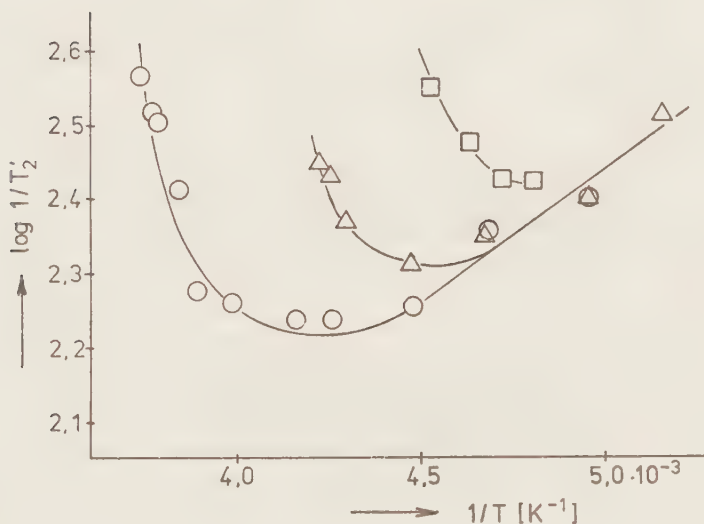
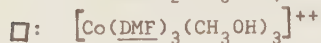
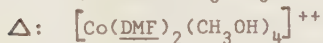


Abb. 8: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ der Methylgruppe von koordiniertem DMF aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur.



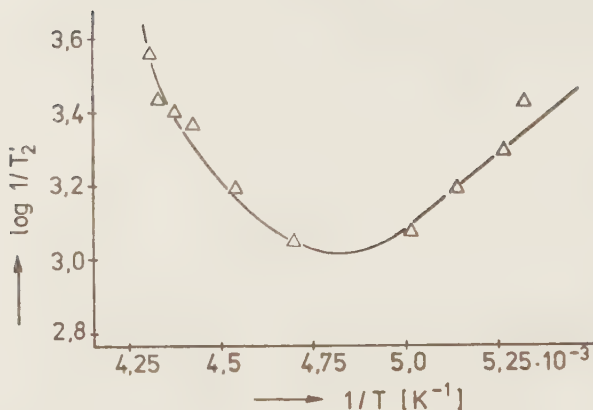
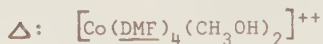


Abb. 9: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ der Formylgruppe von koordiniertem DMF aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur.



Die ^1H -NMR-Literaturwerte für den Solvataustausch an den reinen Komplexen wurden mit ^1H -NMR (Formylsignal von $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$) und ^{13}C -PFT-NMR ($[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$) überprüft und bestätigen diese recht gut.

Das zur Auswertung der Methanolaustauschkinetik mit ^{13}C -NMR verwandte Diagramm zeigt die Abb. 10.

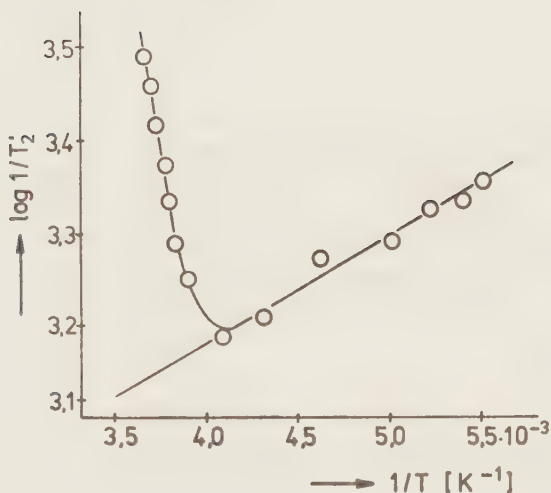


Abb. 10: ^{13}C -Relaxationsrate $1/T_2'$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordinierte Methanolmoleküle im Komplex $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$.

Die aus den Auftragungen Abb. 6 - Abb. 10 erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Eingefügt sind die Literaturwerte für $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ und $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$ sowie die Ergebnisse der eigenen Nachmessungen. Die beobachtete Gruppe der austauschenden Liganden ist unterstrichen.

	k(298 K) (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)
(25)	1,8·10 ⁴	55,4	21,8
	(1,65 ± 0,2)·10 ⁴	56,3 ± 6	24,0 ± 5
äquat. CH ₃ OH in [Co(DMF)(CH ₃ OH) ₅] ⁺⁺	(6,0 ± 0,6)·10 ⁴	53,3 ± 5	24,9 ± 5
axial. CH ₃ OH in [Co(DMF)(CH ₃ OH) ₅] ⁺⁺	(1,1 ± 0,1)·10 ⁵	55,9 ± 5	38,4 ± 6
CH ₃ OH in [Co(DMF) ₂ (CH ₃ OH) ₄] ⁺⁺	(2,2 ± 0,2)·10 ⁵	55,4 ± 5	41,4 ± 6
CH ₃ OH in [Co(DMF) ₄ (CH ₃ OH) ₂] ⁺⁺	(9,7 ± 1,0)·10 ⁵	47,9 ± 5	47,9 ± 7
CH ₃ (DMF) in [Co(DMF)(CH ₃ OH) ₅] ⁺⁺	(3,4 ± 0,4)·10 ³	52,9 ± 5	-0,5 ± 5
CH ₃ (DMF) in [Co(DMF) ₂ (CH ₃ OH) ₄] ⁺⁺	(2,1 ± 0,3)·10 ⁴	46,2 ± 5	-7,0 ± 5
CHO(DMF) in [Co(DMF) ₄ (CH ₃ OH) ₂] ⁺⁺	(3,0 ± 0,3)·10 ⁵	37,8 ± 5	-13,8 ± 6
(26)	3,9·10 ⁵	57,1	52,9
CHO(DMF) in [Co(DMF) ₆] ⁺⁺	(3,6 ± 0,4)·10 ⁵	54,6 ± 5	44,0 ± 7

Tab. 1: Reziproke Lebensdauer $1/\tau = k$ und Aktivierungsparameter des Methanol- und DMF-Solvataustausches an [Co(DMF)_n(CH₃OH)_{6-n}]⁺⁺-Komplexen.

III. 3. ^{31}P -PFT-NMR Untersuchungen an
 $\left[\text{Co}(\text{HMPT})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}\right]^{++}$ -Komplexen

Von besonderem Interesse ist der Einfluß eines sehr starken Donors auf die Dynamik und Zusammensetzung der ersten Koordinationshülle. Geeignet erscheint für diesen Zweck das Lösungsmittelmolekül Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT, $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$), welches durch eine sehr große Donorzahl ($\text{DN}=38,8$) charakterisiert ist. Die Austauschkinetik von HMPT sollte sich sehr gut mit ^{31}P -Resonanz untersuchen lassen, da der Phosphorkern eine empfindliche Sonde in der Nähe des Zentralions darstellt.

Abb. 11 zeigt das ^1H -Spektrum einer Lösung von $\text{Co}(\text{HMPT})_4(\text{ClO}_4)_2$ in d_4 -Methanol bei 202 K. Verschieben um 12,4 ppm nach tiefem Feld erscheint das HMPT-Signal des mono-Komplexes $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CD}_3\text{OD})_5]^{++}$, bei 6,0 ppm ist das HMPT-Signal des bis-Komplexes $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CD}_3\text{OD})_4]^{++}$ zu sehen und bei 0 ppm befindet sich das Signal für unkoordiniertes HMPT.

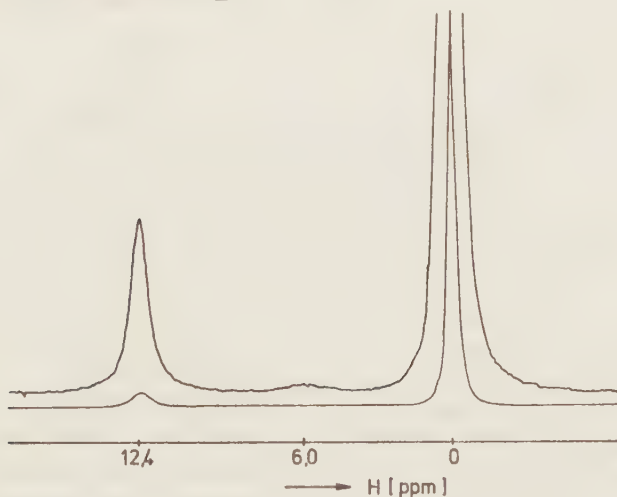


Abb. 11: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 202 K von
 0,37 M $\text{Co}(\text{HMPT})_4(\text{ClO}_4)_2$ in 17,9 M CD_3OD .

In den untersuchten Lösungen führt der starke Donor HMPT jedoch zu einer statistischen Koordination am Co^{++} -Ion, wie aus der Abb. 12 hervorgeht.

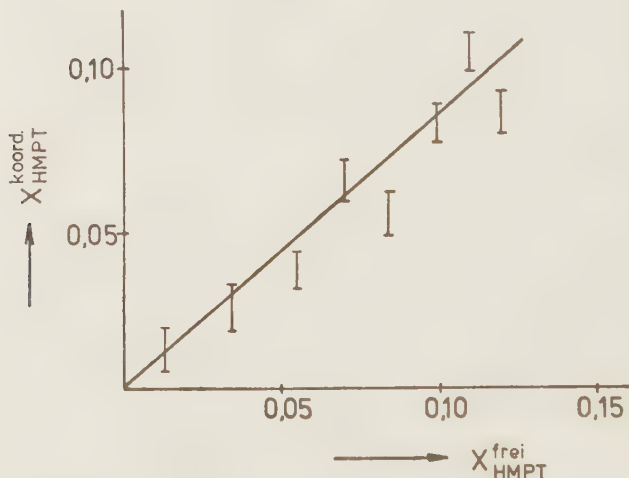


Abb. 12: Molenbruch bei 223 K von koordiniertem HMPT, d.h. Zusammensetzung der ersten Koordinationshülle, aufgetragen gegen den Molenbruch von HMPT im Lösungsmittel.

Auf Grund der extremen Linienverbreiterung konnte für koordiniertes HMPT kein ^{31}P -Signal gefunden werden. Dagegen ist es möglich, die reziproke Relaxationszeit $1/T_2'$ des freien HMPT mit ^{31}P -NMR über den großen Temperaturbereich von 274 K bis 187 K aufzunehmen, wie in Abb. 13 dargestellt. Die Linienbreite nimmt mit abnehmender Temperatur (von 274 K bis 220 K) ab, mithin liegt der langsame Fall des Austausches vor.

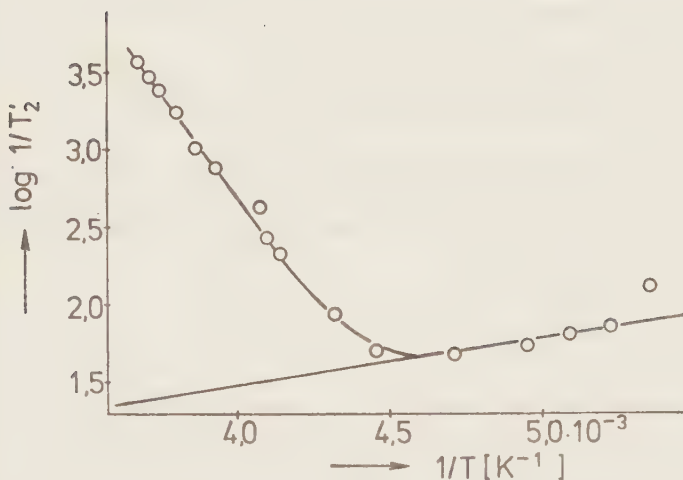


Abb. 13: ^{31}P -Relaxationsrate $1/T_2'$ gegen die reziproke absolute Temperatur für unkoordiniertes HMPT.
 0,37 M $\text{Co}(\text{HMPT})_4(\text{ClO}_4)_2$ in CD_3OD .

Aus dem kinetischen Beitrag zur Linienbreite, $1/\tau_{\text{frei}}$, kann man mit Hilfe der Beziehung III.3.1

$$\frac{\tau_{\text{koord.}}}{\tau_{\text{frei}}} = \frac{p_{\text{koord.}}}{p_{\text{frei}}} \quad (\text{III.3.1})$$

die Lebensdauer des koordinierten Zustands errechnen. Die temperaturabhängigen Molenbrüche $p_{\text{koord.}}$ und p_{frei} ergeben sich aus den ^1H -NMR-Spektren durch Extrapolation auf die Auswertungstemperaturen.

Die auf diesem Weg gewonnene Geschwindigkeitskonstante für den HMPT-Austausch in $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CD}_3\text{OD})_5]^{++}$ beträgt

$$k_{298} = (4,2 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

bei Vernachlässigung des geringen Anteils vom bis-Komplex.

Diese Geschwindigkeitskonstante k_{298} ist jedoch um den Faktor 9 größer als der Wert, welcher bei direkter Beobachtung des koordinierten HMPT in $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ mit $^1\text{H-NMR}$ resultiert:

$$k_{298} = (4,7 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 46,6 \pm 5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\ddagger = 0,3 \pm 8 \text{ J/K}$$

Der Widerspruch löst sich dadurch, daß freies HMPT nicht nur mit $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ zu $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$, sondern auch in nicht vernachlässigbarer Weise mit $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ zu $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$ parallel reagieren kann. Für diese Interpretation sprechen auch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde, die qualitativ aussagen, daß der HMPT-Austausch im bis-Komplex sehr viel schneller erfolgt als im mono-Komplex. Das Signal von koordiniertem HMPT in $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$ ist jedoch oberhalb 313 K über die Nachweisgrenze verbreitert. Auf Grund der sehr geringen Intensität ist eine quantitative Auswertung nicht möglich.

Mit dem Anteil des bis-Komplexes von 2,6 % kann man die Geschwindigkeitskonstante für den HMPT-Austausch im Komplex $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$ ermitteln. Die reziproke Lebensdauer des freien HMPT ergibt sich mit dem beschriebenen Ansatz einer Parallelreaktion zu:

$$1/\tau_{\text{HMPT, frei}} = k_{12}^{\text{O}} [\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6^{++}] + k_{12}^{\text{I}} [\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_5^{++}]$$

(III.3.2)

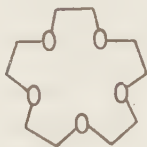
Anwendung der analogen Gleichung (III.3.1) führt zu einer reziproken Lebensdauer von HMPT in $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$:

$$1/\tau_{298} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

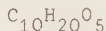
IV. Der Einfluß von makrocyclischen Liganden auf das kinetische Verhalten von Co(II)-Komplexen

IV. 1. Kinetische Untersuchungen von Co(15-Krone-5)⁺⁺- Ionen in Methanol-Nitromethan-Gemischen (27)

Mit ¹H-NMR-Spektroskopie wurde die Komplexbildung von Co(II)-Ionen mit dem Kronenäther (KÄ) 15-Krone-5 (15-K-5) in Methanol-Nitromethan-Gemischen untersucht.



15-Krone-5



Um die Signale eindeutig zuordnen zu können, wurden die Spektren zusätzlich in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Abb. 14 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum einer Co(II)-perchlorat-Lösung in Methanol und einem Verhältnis Co⁺⁺/15-K-5 von 1,8:1. Die Linien der koordinierten Signale sind auf Grund des in der Lösung enthaltenen paramagnetischen Co⁺⁺-Ions stark verbreitert.

Durch Variation des Kronenätheranteils in der Lösung und Vergleich mit Spektren von Co(II)-perchlorat in reinem Methanol folgt, daß das Signal C den OH-Gruppen und das Signal A den CH₃-Gruppen des Komplexes [Co(CH₃OH)₆]⁺⁺ entstammen. Signal A (CH₃) und Signal C (OH) zeigen die gleichen Verschiebungen und den gleichen Gang der chemischen Verschiebungen mit der Temperatur sowie gleiche Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten wie die entsprechenden Spezies im reinen Lösungsmittel.

Bei Verwendung von Co(CD₃OD)₆(ClO₄)₂ in d₄-Methanol läßt sich Signal B eindeutig koordiniertem Kronenäther

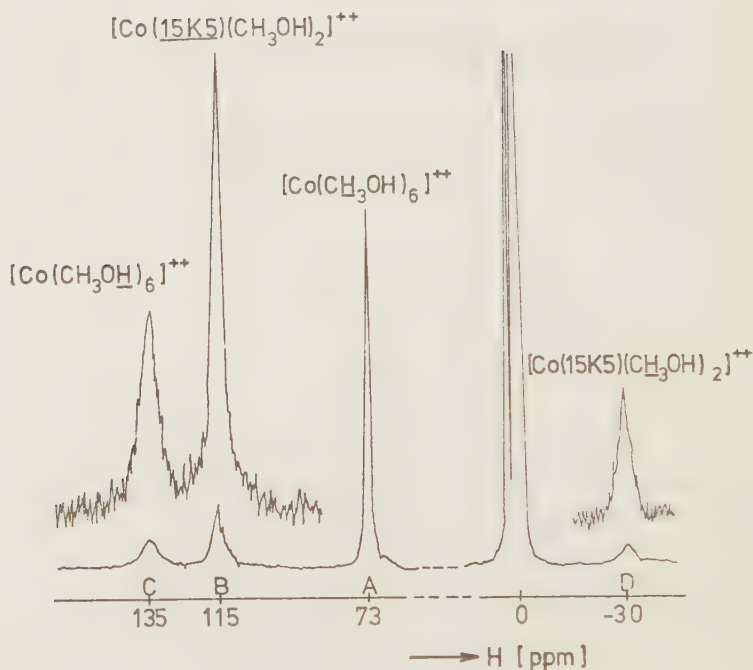


Abb. 14: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 243 K der
Lösung: 0,65 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$
0,36 M 15-Krone-5
19,6 M CH_3OH

Die beobachtete Gruppe in den Komplexen
ist unterstrichen. Die Signale von freiem
Methanol und freiem 15-Krone-5 befinden
sich bei 0 ppm.

zuordnen und gleichzeitig sicherstellen, daß Signal D durch koordiniertes Methanol erzeugt wird.

Das Signal D weist eine temperaturabhängige Verschiebung bis zu 50 ppm nach hohem Feld auf, relativ zur CH_3 -Gruppe freien Methanols, und tritt nur zusammen mit Signal B (15-K-5) auf. Die relativen Intensitäten von B und D nehmen mit steigender KÄ-Konzentration zu.

Bei sukzessiver Zugabe von Nitromethan bzw. Deuteronitromethan zur Lösung der Abb. 14 nimmt der Komplex $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ drastisch ab. Dadurch ist es möglich, den Anteil des Hexamethanolkomplexes unter die NMR-spektroskopische Nachweisgrenze zu senken und somit die Bedingungen zur Identifikation des Co-KÄ-Komplexes zu optimieren.

In einer Lösung der Abb. 15 liegen nur noch die koordinierten Signale des Co-KÄ-Methanol Komplexes vor. Aus der Lage des freien OH-Signals ist zu schließen, daß in der Lösung weitgehend isolierte Methanolmoleküle vorliegen (s. Kap. V.).

Aus dem Quotienten koord. KÄ/freier KÄ ergibt sich die Koordination von einem Molekül 15-K-5 pro Co-Atom.

Das Verhältnis von freiem zu koordiniertem Methanol sowie das Verhältnis von koordiniertem Kronenäther zu koordiniertem Methanol beweisen eindeutig eine Zusammensetzung $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$. Die Anwesenheit von zwei Methanolmolekülen pro Co-Atom ist unabhängig vom Cosolvens - wie CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3NO_2 - und ergab einen experimentellen Mittelwert von 1,86 über alle Lösungen.

Im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ zeigt die CH_3 -Gruppe des koordinierten Methanols eine 2-3 mal so große paramagnetische Verbreiterung wie die Signale im Hexamethanolkomplex. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß der Abstand des Liganden zum paramagnetischen Zentrum verringert ist (vgl. Kap. II.2.).

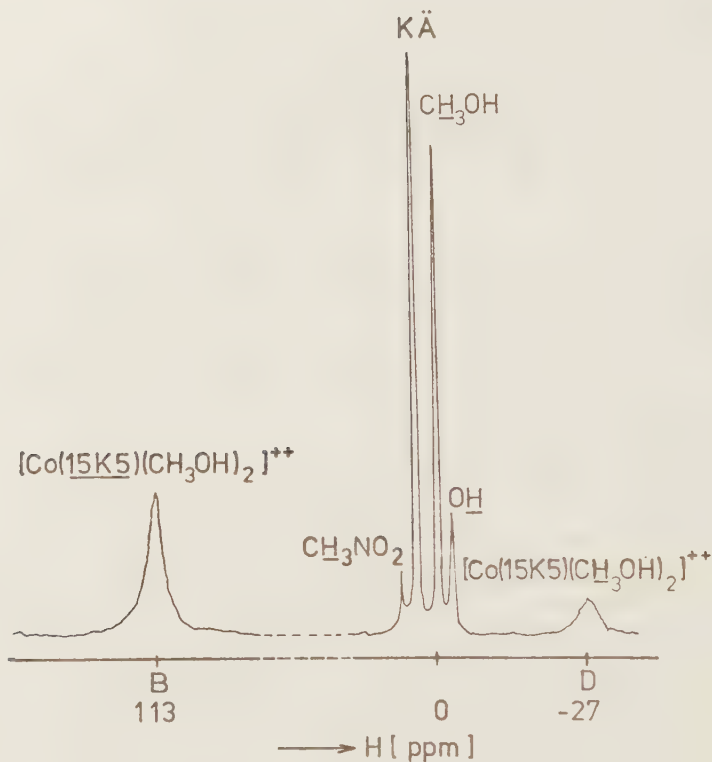


Abb. 15: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 248 K der
 Lösung: 0,58 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$
 0,98 M 15-Krone-5
 12,5 M CD_3NO_2 (99%)

Die beobachtete Gruppe in den Komplexen
 ist unterstrichen. Die Signale von freiem
 Methanol, freiem 15-Krone-5 und Restnitro-
 methan befinden sich nahe 0 ppm.

So ist es verständlich, daß die (ohnehin sehr breiten) OH-Signale der koordinierten Methanolkomplexe im Komplex $[\text{Co}(\text{15-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ über die NMR-spektroskopische Nachweisgrenze verbreitert sind.

Auf Grund der Intensität der Restprotonen kann ein Protonenaustausch zwischen CD_3NO_2 und den OH-Gruppen am Co^{++} -Ion koordinierter Methanolkomplexe ausgeschlossen werden.

Der Kronenäther koordiniert spezifisch am $\text{Co}(\text{II})$ -Ion, jedoch nicht quantitativ, wie in Abb. 16 dargestellt ist.

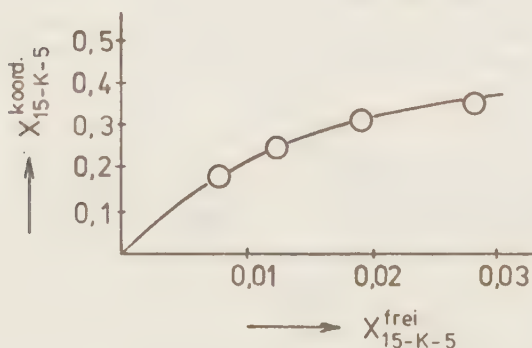


Abb. 16: 0,60 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ in 15-K-5/Methanol-Gemischen bei 243 K. Molenbruch der durch 15-K-5 belegten Koordinationsstellen, d.h. Zusammensetzung der ersten Koordinationshülle, aufgetragen gegen den Molenbruch im Lösungsmittel.

Der Anteil an $[\text{Co}(\text{15-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ nimmt von 278 K bis 223 K auf ein Drittel ab, entsprechend einer endothermen Komplexierungsreaktion. Um auch bei tiefen

Temperaturen starke Komplexbildung zu erzeugen, sind nichtkoordinierende Cosolvenzien wie Nitromethan und Dichlormethan den Lösungen zuzusetzen.

Üblicherweise sind oktaedrische Co(II)-Komplexe rosa, und tetraedrische Co(II)-Komplexe blau gefärbt. Eine eindeutige Zuordnung der Koordinationszahl ist jedoch nur aus den Absorptionsspektren möglich, da nicht nur die Lage der Bande, sondern auch ihre Struktur und der Extinktionskoeffizient zu berücksichtigen sind.

In Abb. 17 und Abb. 18 sind die Absorptionsspektren von Co^{++} -Ionen mit verschiedenen Liganden aufgeführt.

Die Absorptionsmaxima von Komplexen, die 15-K-5 enthalten, zeigen eine Rotverschiebung relativ zu Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^{++}$, mit $n+m = 6$.

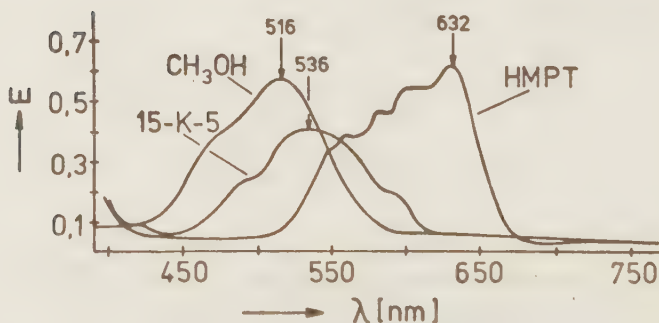


Abb. 17: Absorption als Funktion der Wellenlänge bei 295 K.

CH₃OH: 0,1 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ in CH_3OH

15-K-5: 0,06 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ und
0,084 M 15-K-5 in CH_3NO_2

HMPT: 0,003 M $\text{Co}(\text{HMPT})_4(\text{ClO}_4)_2$ in CH_3NO_2

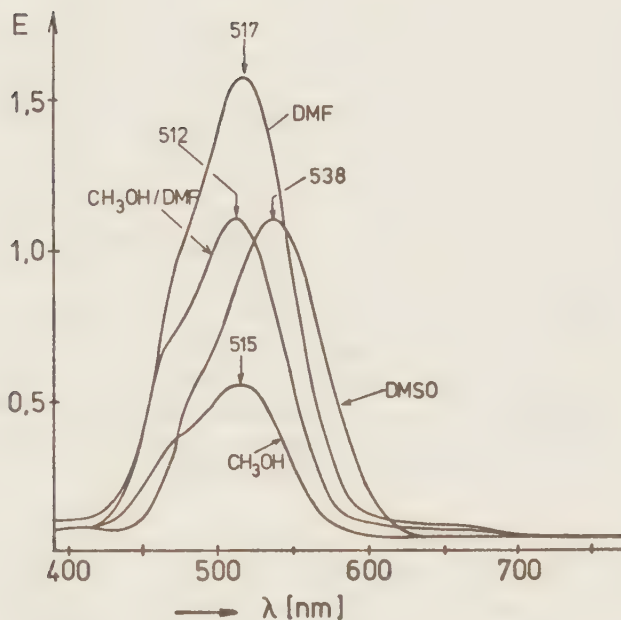


Abb. 18: Absorption als Funktion der Wellenlänge bei 295 K.

Alle Lösungen enthalten 0,1 M Co(II)-Ionen.

CH₃OH/DMF: 0,1 M Co(CH₃OH)₆(ClO₄)₂ und 0,5 M DMF

CH₃OH: 0,1 M Co(CH₃OH)₆(ClO₄)₂ in CH₃OH

DMF: 0,1 M Co(DMF)₆(ClO₄)₂ in DMF

DMSO: 0,1 M Co(DMSO)₆(ClO₄)₂ in DMSO

Das Absorptionsmaximum von $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ liegt bei 536 nm mit $\epsilon_{536} = 6,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Bande zeigt eine Struktur, wie sie für oktaedrische Co(II) -Komplexe zu erwarten ist. Zum Vergleich ist das Spektrum des tiefblauen $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{++}$ -Komplexes angegeben, mit dem typischen Bandenmuster tetraedrischer Co(II) -Komplexe und einem um den Faktor 47 höheren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{632} = 310 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Das Maximum der Bande von $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ fällt mit dem von $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{++}$ zusammen, der Extinktionskoeffizient ist sogar um den Faktor 2 kleiner.

Die Spektren im sichtbaren Bereich von Co(II) -Komplexen werden durch Variation der Lösungsmittel, d.h. Einsatz von Methanol, Dichlormethan, Chloroform und Nitromethan, kaum verändert. Sie sind immer denen oktaedrischer Komplexe ähnlich, die durch Verwendung der Liganden DMF, DMSO und Methanol erhalten wurden.

Um kinetische Informationen zu gewinnen, wurde die reziproke Relaxationszeit $1/T_2'$ als Funktion der Temperatur gemessen. Abb. 19 und Abb. 20 zeigen die entsprechenden ^1H -Linienbreiten der Methylengruppe vom koordinierten Kronenäther sowie der Methylgruppe vom koordinierten Methanol in $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$. Die Abnahme von $1/T_2'$ mit zunehmender Temperatur ist dem Paramagnetismus des Co^{++} -Ions zuzuschreiben. Bei hohen Temperaturen nimmt $1/T_2'$ mit zunehmender Temperatur zu. In diesem Bereich wird der größte Beitrag zur Linienbreite durch die Kinetik der Komplexbildung (15-K-5) bzw. des Solvataustausches (CH_3OH) bewirkt. Im Fall des koordinierten KÄ wird die kinetische Linienverbreiterung erst bei der viel höheren Temperatur von 320 K wirksam.

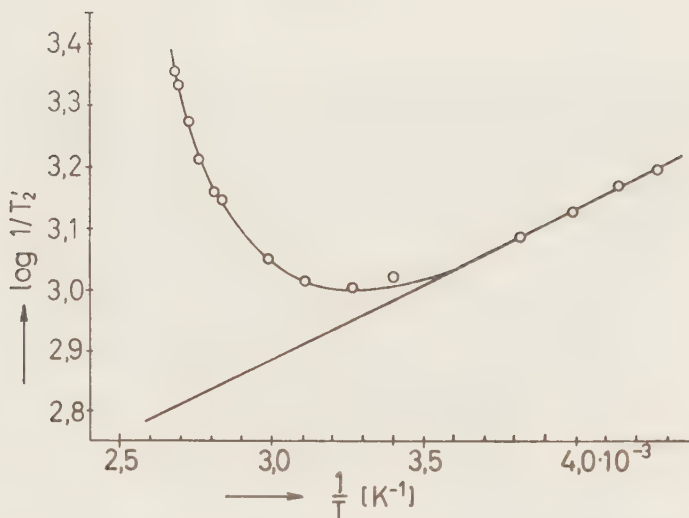


Abb. 19: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordinierte KÄ-Moleküle in $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$

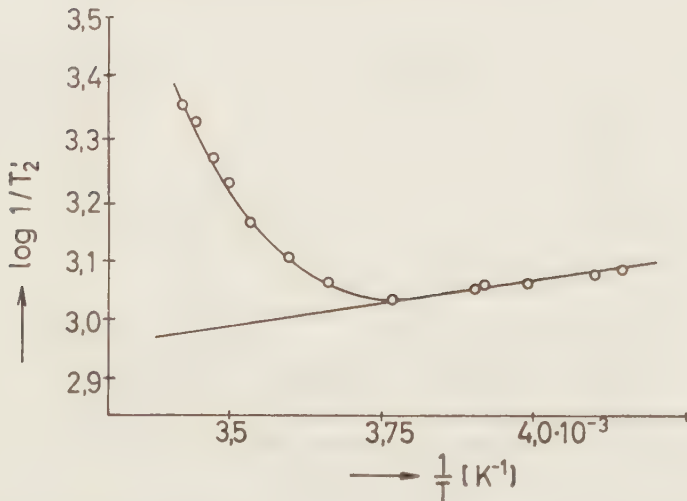


Abb. 20: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordinierte Methanolk-moleküle in $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\underline{\text{CH}_3\text{OH}})_2]^{++}$

Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Geschwindigkeitskonstante des Methanolaustausches ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, d.h. sie blieb in Methanol, Dichlormethan, Nitromethan und Methanol-Nitromethan-Gemischen gleich.

Tab. 2: Reziproke Lebensdauer $1/\tau = k$ und Aktivierungsparameter für 15-K-5 und Methanol koordiniert in $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$. Die beobachtete Gruppe des austauschenden Liganden ist unterstrichen.

	$k(298\text{ K})$ (s^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K mol)
<u>15-K-5</u> :	18 ± 2	$53,3 \pm 7$	$-42,8 \pm 7$
<u>CH₃OH</u> :	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$79,0 \pm 10$	$84,4 \pm 12$

Die Zusammensetzung $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ zeigt, daß der potentiell 5-zählige Ligand 15-K-5 nur maximal 4 Koordinationsstellen am untersuchten Co(II) -Ion belegt. Da aber nur ein Signal für den koordinierten Kronenäther gefunden wurde, muß eine fluktuierende Struktur des Makrocyclus angenommen werden. Es wurde versucht, bei extrem tiefen Temperaturen die Fluktionalität des koordinierten Kronenäthers einzufrieren.

Abb. 21 zeigt die Auftragung der Linienbreite vom koordinierten 15-K-5 gegen die reziproke Temperatur von einer Lösung, die auch bei 166 K noch fluid war. Über den sehr großen Temperaturbereich von 267 K bis 166 K wurde nur eine Lorentzkurve für koordinierten Kronenäther gefunden. Dies steht im Einklang mit der Annahme eines schnellen kinetischen Austausches zwischen vier koordinierten Donoratomen und einem unkoordinierten Sauerstoffatom. Bei sehr tiefen Temperaturen, 180 K und tiefer, konnte eine zusätzliche Linienverbreiterung beobachtet werden, die sich dem paramagnetischen Anteil überlagert.

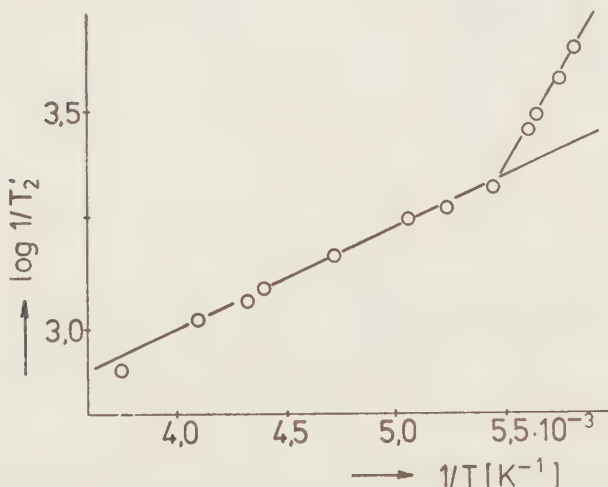


Abb. 21: 1H -Linienbreite von koordiniertem Kronenäther im Komplex $[Co(15-K-5)(CD_3OD)_2]^{++}$ gegen die reziproke absolute Temperatur.
 0,32 M $Co(CD_3OD)_6(ClO_4)_2$, 1,9 M CD_3OD ,
 0,38 M 15-K-5, 11,5 M CD_2Cl_2 .

Dies könnte eine Einschränkung der Mobilität des koordinierten Kronenäthers bedeuten, wodurch der Ausmittlungsprozeß vergleichbarer mit der NMR-Zeitskala wird. Parallel dazu zeigt sich ein Abknicken der chemischen Verschiebung mit der Temperatur (Abb. 22).

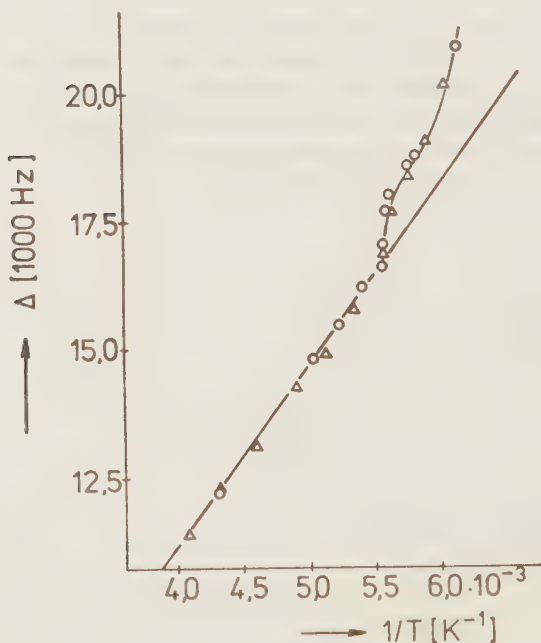


Abb. 22: Chemische Verschiebungen zwischen koordiniertem und freiem Kronenäther als Funktion der reziproken absoluten Temperatur, erhalten aus 100 MHz ^1H -NMR-Spektren.

O: 0,32 M $\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6(\text{ClO}_4)_2$, 0,38 M 15-K-5, 1,90 M CD_3OD , 11,5 M CD_2Cl_2

Δ : 0,24 M $\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6(\text{ClO}_4)_2$, 0,60 M 15-K-5, 1,50 M CD_3OD , 11,3 M CD_2Cl_2

Beim freien Kronenäther zeigt sich in der Lösung mit 0,24 M $\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6(\text{ClO}_4)_2$, 0,60 M 15-K-5, 1,50 M CD_3OD und 11,3 M CD_2Cl_2 der in Abb. 23 dargestellte Verlauf der Linienbreite mit der Temperatur. Dem paramagnetisch bedingten Anwachsen der Linienbreite mit abnehmender Temperatur überlagert sich bei 200 K ein zusätzlicher Anstieg mit nachfolgender Abnahme ab 192 K.

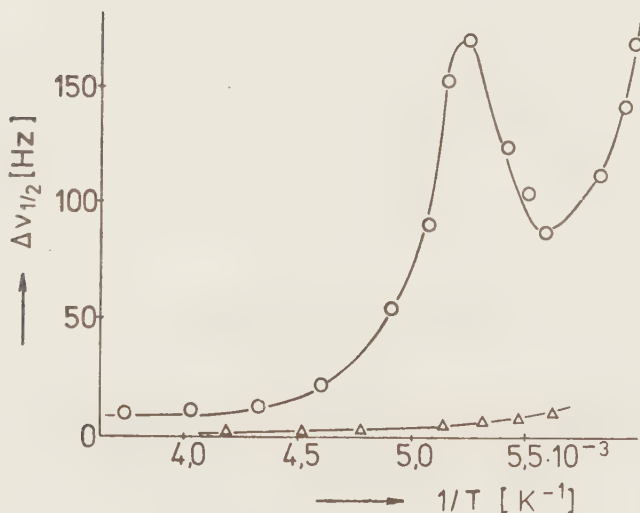


Abb. 23: Halbwertsbreite des freien Kronenäthers aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur, erhalten aus 100 MHz ^1H -NMR-Spektren.

O: 0,24 M $\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6(\text{ClO}_4)_2$, 0,60 M 15-K-5, 1,50 M CD_3OD , 11,3 M CD_2Cl_2

Δ : 0,2 M 15-K-5 in $\text{ClF}_2\text{C-CFCl}_2$

Dieses Verhalten ist typisch für einen kinetischen Effekt. Um zu klären, ob die Behinderung der Mobilität des freien Kronenäthers auch in Co^{++} -freier Lösung auftritt, wurde die Halbwertsbreite von 15-K-5 in $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$ gemessen. In diesem Fall ergab sich nur eine leichte Verbreiterung mit abnehmender Temperatur, die der Viskositätszunahme in der Lösung entspricht. Folglich ist der beobachtete Effekt auf Wechselwirkungen des freien Kronenäthers mit $[\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6]^{++}$ oder $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CD}_3\text{OD})_2]^{++}$ zurückzuführen, d.h. es ist ein kinetischer Vorgang anzunehmen. Nicht auszuschließen ist, daß der freie Kronenäther eine zusätzliche Komplexbildungsreaktion mit $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CD}_3\text{OD})_2]^{++}$ eingeht. So wäre dann auch die für den koordinierten Kronenäther gefundene anormale Verbreiterung eventuell erklärbar.

IV. 2. Kinetische Untersuchungen von $\text{Co}(15\text{-Krone-5})^{++}$ -Ionen in Methanol-DMF-Gemischen (27)

Um den Einfluß der hydrophoben Hülle des koordinierten Kronenäthers 15-Krone-5 auf die kinetischen Parameter von aprotischen Solvatmolekülen zu untersuchen, soll das voluminösere Molekül DMF als Lösungsmittel verwendet werden. Der starke Donor DMF ($\text{DN}=26,6$) verhindert in Lösungen von $\text{Co}(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_2$ in DMF die Komplexbildung des Kronenäthers, die erst durch Zugabe vom inerten Cosolvens Nitromethan erreicht wird.

Gibt man sukzessiv DMF zu Lösungen, die $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen, 15-K-5, Methanol und Nitromethan enthalten, so ergibt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Signalbild wie in Abb. 24 dargestellt. Die Signale I(K) und I(Me) wurden in Kap. IV.1. identifiziert und entstehen durch $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$. Die Signale III(K), III(DMF) und III(Me) entstehen bereits bei wenig DMF-Zugabe, dagegen sind die Signale II(K) und II(DMF) erst bei höherem DMF-Gehalt zu beobachten.

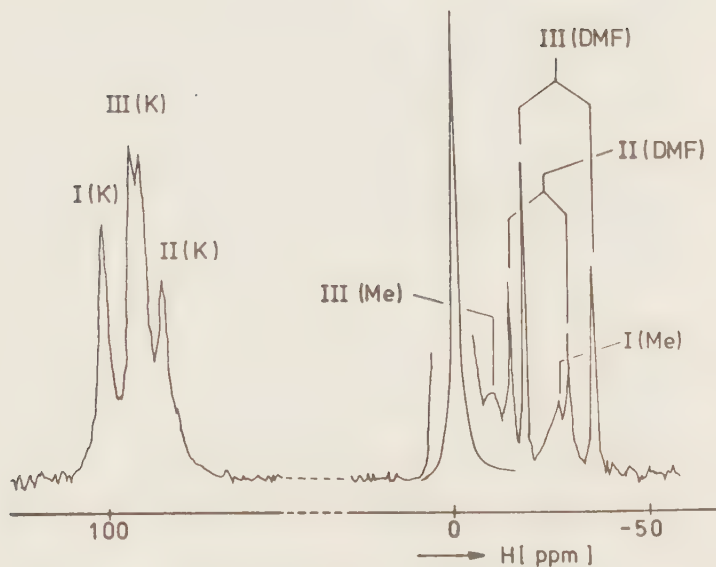
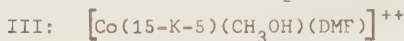
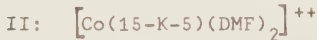
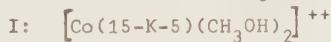


Abb. 24: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 235 K.
 0,40 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$, 0,55 M 15-K-5,
 0,80 M DMF, 1,60 M CH_3OH , 12,8 M CD_3NO_2

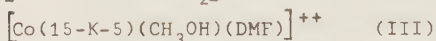
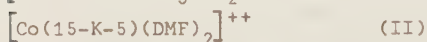
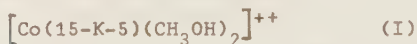


Verschieben nach tiefem Feld um etwa 100 ppm koordinierter KÄ (K), nahe 0 ppm freie Signale und verschoben nach hohem Feld die Signale koordinierter Solvensmoleküle; die Methylgruppe von Methanol (Me) und die Methylgruppen von DMF (DMF)

Eindeutige Zuordnung der Signale zu den Solvensmolekülen gelingt durch Ausblenden entsprechender Signalgruppen mittels d_4 -Methanol und/oder d_7 -DMF.

In allen untersuchten Lösungen treten zwei Gruppen von Signalen auf. Vershoben um etwa 100 ppm nach tiefem Feld befindet sich die Kronenäthergruppe, deren mittleres Signal aufgespalten erscheint. Die Signale koordinierter Solvensmoleküle, Methanol und DMF, sind bis zu 50 ppm nach hohem Feld verschoben, bezogen auf die freien Moleküle bei 0 ppm.

Aus der Integration der Signale von koordinierten und unkoordinierten Molekülen ergibt sich die Zusammensetzung der Komplexe. Ungenauigkeiten bei überlappenden Signalen wurden durch Deuterierung reduziert. Die Identifizierung ergibt drei verschiedene Komplexe mit koordiniertem Kronenäther:



Der reine Methanol-KÄ-Komplex (I) zeigt ein Hochfeldsignal für die Methylgruppen beider koordinierter Methanalmoleküle und eine Lorentzkurve für koordinierte 15-Krone-5 Moleküle.

Der reine DMF-KÄ-Komplex (II) besitzt zwei Signale für die Methylgruppen von DMF, die ebenfalls nach hohem Feld verschoben sind. Wie im Falle des Methanol-KÄ-Komplexes tritt nur ein Signal für koordinierten Kronenäther auf.

Der gemischte Komplex enthält je ein Methanol- und ein DMF-Molekül (III), deren Signale auch nach hohem Feld verschoben sind. Jedoch erscheint das Signal für koordinierten Kronenäther im Temperaturbereich von 220 K bis 290 K symmetrisch aufgespalten zu sein.

Bei höheren Temperaturen wird die Aufspaltung ausgemittelt, während sie bei tieferen Temperaturen durch paramagnetische Linienverbreiterung verdeckt ist.

Den Hydroxyl- und Formylprotonen der koordinierten Solvens-Solvensmoleküle ließen sich definitiv keine Signale zu zuordnen. Dies kann auf zu große Linienverbreiterung oder gleiche Lage mit intensiven Signalen zurückzuführen sein.

Die Relaxationsraten $1/T_2'$ der koordinierten DMF-Moleküle sind in Abb. 25 und Abb. 26 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

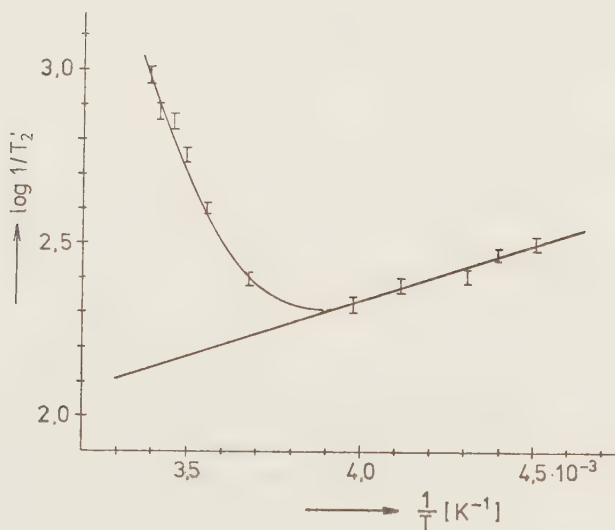


Abb. 25: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur für die Methylgruppe vom koordinierten DMF im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{DMF})_2]^{++}$

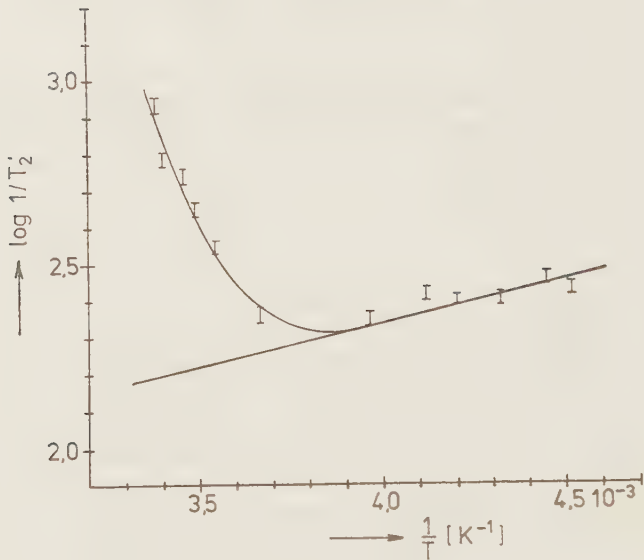
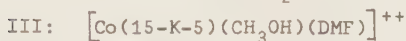
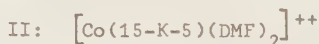


Abb. 26: 1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur für die Methylgruppe vom koordinierten DMF im Komplex $[Co(15-K-5)(CH_3OH)(DMF)]^{++}$

Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsgrößen des DMF-Austausches sind in Tabelle 3 enthalten.

Die Beträge der Verschiebungen nehmen bei allen Solvatomolekülen der Komplexe I, II und III mit abnehmender Temperatur zu, jedoch besitzt die Hyperfeinwechselwirkungskonstante A_N der Hochfeldsignale negatives Vorzeichen entsprechend einer negativen Spindichte (vgl. Kap. II.2.).

Tab. 3: Reziproke Lebensdauer $1/\tau = k$
und Aktivierungsparameter
für DMF koordiniert in



	$k(298\text{ K})$ (s^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{J/K}\cdot\text{mol}$)
II:	$(9,5 \pm 1) \cdot 10^2$	$52,1 \pm 7$	$-13,8 \pm 3$
III:	$(8,8 \pm 1) \cdot 10^2$	$60,5 \pm 8$	$13,4 \pm 3$

Um zu klären, ob die Aufspaltung des koordinierten
Kä-Signals in $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})]^{++}$ auch bei
anderen Liganden möglich ist, wurde DMF gegen H_2O
ausgetauscht.

Der gebildete Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{++}$
besaß das gleiche Aufspaltungsmuster und den gleichen
Temperaturgang des Kronenäthersignals.

HMPT dagegen koordinierte nicht nachweisbar in
Lösungen, die Co(II) -Ionen, 15-Krone-5 und Methanol
enthielten.

IV. 3. ^{19}F -NMR-Untersuchungen zur Dynamik von Co(15-Krone-5)-Trifluoracetat-Komplexen

Bisher wurde die Komplexbildung von Co(II)-Ionen durch 15-Krone-5 nur in Gegenwart von ungeladenen Solvatomolekülen untersucht. Interessant erscheint auch der Kronenäthereinfluß auf geladene Liganden.

Als geladener Ligand ist das Trifluoracetat-Anion geeignet. Der ^{19}F -Kern bietet den Vorteil hoher Empfindlichkeit und Ausblendung störender Lösungsmittelsignale. Auf das eventuelle Vorliegen von CoTFA^+ bzw. $\text{Co}(\text{TFA})_2$ können durch Vergleich mit den Temperaturabhängigen Spektren von Co(II)-trifluoracetat in reinem Methanol Hinweise erhalten werden.

Als Bilanzgleichung für die TFA^- -Anionen gilt:

$$c_{\text{TFA}^-} = c_{\text{CoTFA}^+} + c_{\text{Co(15-K-5)(TFA)}^+} \quad (\text{IV.3.1})$$

Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 193 K ist in Abb. 27 dargestellt. Bei Temperaturen oberhalb 295 K tritt in den ^{19}F -NMR-Spektren nur ein ausgemitteltes Signal auf. Unterhalb der Koaleszenztemperatur entstehen zunächst die Signale O und P, beim weiteren Abkühlen auf 225 K die Signale M, N und Q.

Aus ^1H -NMR-Spektren sind zusätzliche Informationen über die Kronenäther- und Methanolvormoleküle zugänglich und ermöglichen trotz der Signalvielfalt eine Zuordnung.

Die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 28) enthalten bei Temperaturen oberhalb 295 K ein ausgemitteltes Methanolsignal und zwei getrennte K $\ddot{\text{A}}$ -Signale (koordiniert und frei). Unterhalb 295 K entstehen aus dem koordinierten K $\ddot{\text{A}}$ -Signal zwei neue Signale. Im Temperaturbereich von 275 K bis 225 K ist eine symmetrische Aufspaltung des einen K $\ddot{\text{A}}$ -Tiefeldsignals zu beobachten, wie sie auch an den Komplexen $[\text{Co(15-K-5)(DMF)(CH}_3\text{OH)}]^{++}$ und $[\text{Co(15-K-5)(H}_2\text{O)(CH}_3\text{OH)}]^{++}$ gefunden wurde (s. Kap. IV.2.).

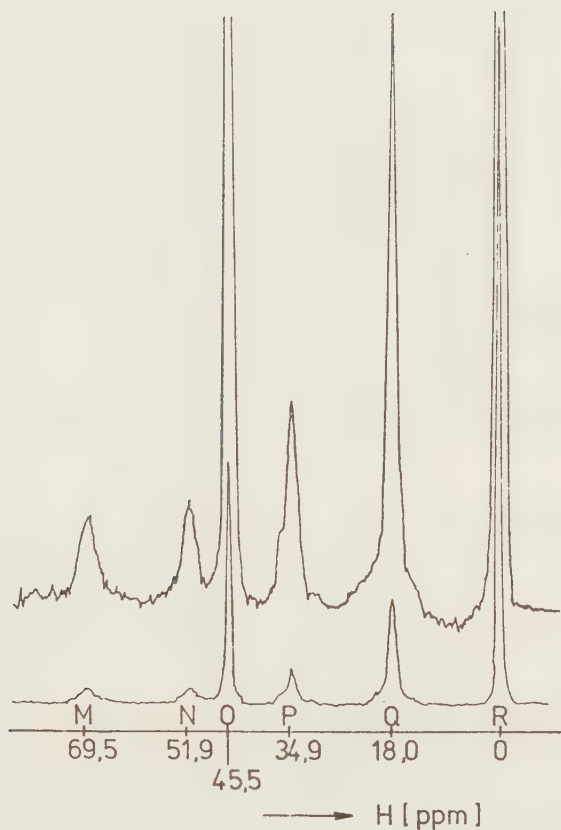


Abb. 27: 94 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum bei 193 K der
 Lösung: 0,29 M $\text{Co}(\text{TFA})_2$, 0,57 M 15-K-5,
 2,90 M CH_3OH , 5,45 M CD_3NO_2 ,
 7,80 M CD_2Cl_2

R: TFA^- , N: $[\text{Co}(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^+$
 O und P: cis-, trans- $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$
 M und Q: cis-, trans- $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{TFA})_2]$

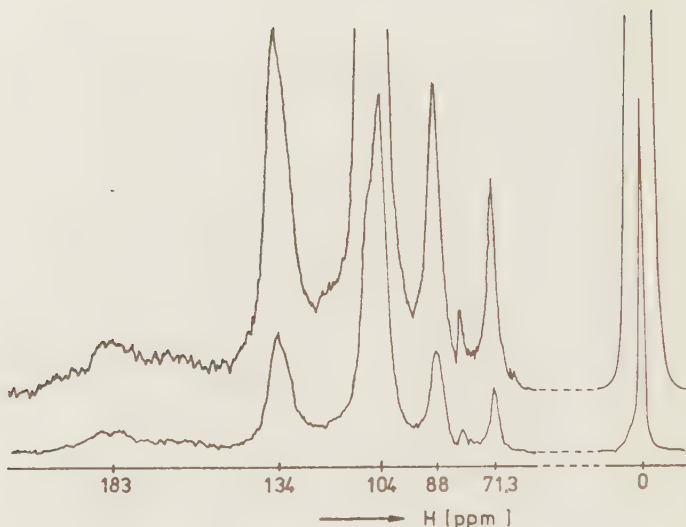


Abb. 28: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 213 K der
Lösung: 0,57 M $\text{Co}(\text{TFA})_2$, 1,13 M 15-Krone-5,
3,80 M CH_3OH , 10,6 M CD_3NO_2 (99%)

183 ppm: OH -Gruppen von koordiniertem CH_3OH

134 ppm: $-\text{CH}_2-$ (KÄ) in $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{TFA})_2]$

104 ppm: $-\text{CH}_3$ von $[\text{Co}(\text{TFA})(\underline{\text{CH}_3\text{OH}})_5]^+$

$-\text{CH}_2-$ (KÄ) in $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$

88 ppm: $-\text{CH}_2-$ (KÄ) in $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{TFA})_2]$

71,3 ppm: $-\text{CH}_3$ von $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$

Nahe 0 ppm die Signale von freiem Methanol
und freiem Kronenäther.

Die im sichtbaren Bereich aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen eine Überlagerung mehrerer oktaedrischer Komplexe an und besitzen eine Bandenstruktur ähnlich $[\text{Co}(\underline{15\text{-K-5}})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ in Abb. 17.

Die angegebene Signalzuordnung erfolgte entsprechend Kap. IV.1. und IV.2. durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung, Einsatz deuterierter Solvenzien und Integration der Spektren über den gesamten Temperaturbereich.

Die zur Ermittlung der TFA-Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ benutzte Auftragung zeigt die Abb. 29.

In den ^{19}F -NMR-Spektren sind oberhalb 285 K die zum cis-, trans-Komplex der Abb. 29 zugehörigen Signale O und P nicht mehr getrennt, sondern nur noch als ausgemitteltetes Signal zu beobachten. Die Linienbreite nimmt mit zunehmender Temperatur ab, entsprechend einer schnellen $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ Umlagerung auf der NMR-Zeitskala.

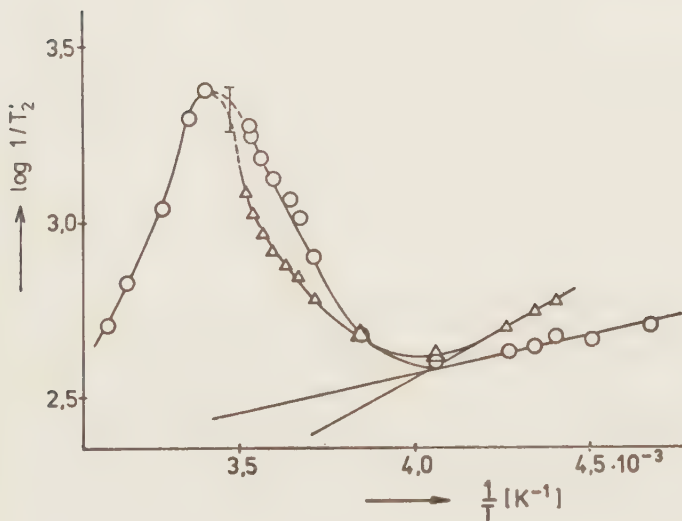
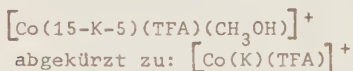


Abb. 29: ^{19}F -Relaxationsrate $1/T_2$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordiniertes TFA^- in cis-, trans-
 $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{TFA})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den Literaturwerten für $[\text{Co}(\text{TFA})]^+$ (28) in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4: Kinetische Parameter des Trifluoracetataustausches an $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen.



	$k(298 \text{ K})$ (s^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{J/K}\cdot\text{mol}$)
cis-, trans- $[\text{Co}(\text{K})(\text{TFA})]^+$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$ $(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$38,8 \pm 4$ $43,7 \pm 4$	$-53,8 \pm 7$ $-29,4 \pm 4$
$[\text{Co}(\text{TFA})]^+$	$1,7 \cdot 10^4$	32	-57

Wie im Fall der ungeladenen Liganden (vgl. Kap. IV.1. und IV.2.) tritt eine Verlangsamung des Ligandenaustausches durch den koordinierten Kronenäther auf. Der kinetische Beitrag durch die bei höheren Temperaturen nicht mehr vernachlässigbare cis $\rightleftharpoons$ trans Isomerisierung würde eher eine zu hohe Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante vortäuschen.

In Abb. 30 ist ersichtlich, daß der TFA^- -Austausch am bis-Komplex bereits zu schnell ist, um den zur Extrapolation notwendigen paramagnetischen Bereich aufnehmen zu können.

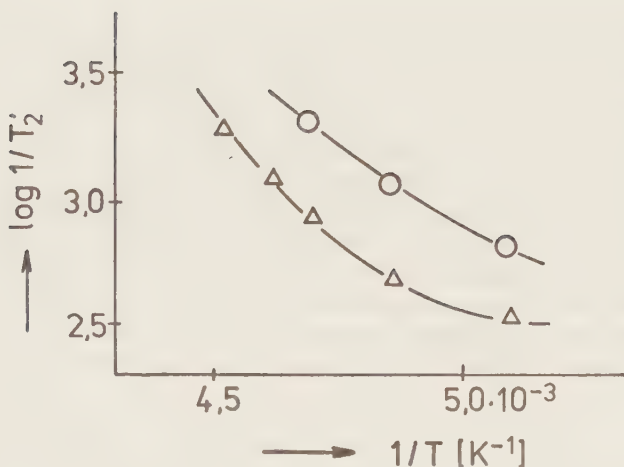


Abb. 30: ^{19}F -Relaxationsrate $1/T_2'$ gegen die reziproke absolute Temperatur für koordiniertes TFA^- in cis-, trans-
 Co(15-K-5)(TFA)_2

V. Lösungsmittelwechselwirkungen in binären Gemischen

Die Wechselwirkungen zwischen gleichen oder verschiedenen Lösungsmittelmolekülen sind bei der Diskussion von Solvatationseigenschaften zu berücksichtigen. Die Ausbildung starker Bindungen in der Lösungsmittelstruktur kann die Tendenz eines Solvens zur Koordination an Metallionen verändern.

Informationen über die Wechselwirkungen von Lösungsmittelmolekülen untereinander können aus Verschiebungsmessungen erhalten werden. Eine geeignete Sonde auf Solvatationseffekte stellt das Hydroxylproton von Methanol dar. Obwohl die Lage des CH_3 -Signals sich nur wenig verschiebt, wurde als identischer Standard in allen Lösungen TMS eingesetzt.

Im reinen Methanol liegt eine temperaturabhängige, ausgemittelte chemische Verschiebung vor. Zugabe des inerten Lösungsmittels CCl_4 führt zu einer Hochfeldverschiebung über Verdünnungseffekte (Abb. 31). Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß Wasserstoffbrückenbindungen in Methanol aufgebrochen werden. Charakteristisch ist, daß sich die Verschiebung bis zu einem Molenbruch von 0,7 relativ wenig ändert. Bei weiterer Zugabe von CCl_4 erfolgt eine drastische Verminderung der OH-Verschiebung, wobei das OH-Signal in die Richtung der Methylgruppe wandert.

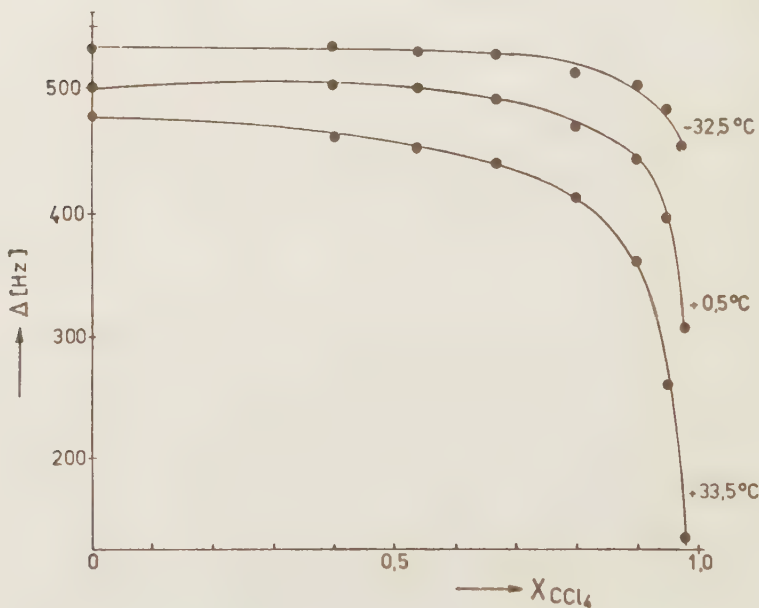


Abb. 31: Chemische Verschiebung des Hydroxylprotons in Methanol- CCl_4 -Gemischen als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Interner Standard TMS.

In Abb. 32 ist die Verschiebung des Hydroxylprotons als Funktion des DMF-Gehalts aufgetragen. Der Effekt einer Strukturstörung äußert sich in einer steten Abnahme der Verschiebungen mit zunehmendem DMF-Anteil. Der Einbau von DMF-Molekülen in die Lösungsmittelstruktur führt wiederum zum Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen. Es findet jedoch bei kleinen Methanolkonzentrationen kein so weitgehender Abbau der Wasserstoffbrückenbindungen statt, wie er beim CCl_4 beobachtet wurde, sodaß bei hohem DMF-Gehalt im geringfügigen Ausmaß wieder Wasserstoffbrücken zwischen Methanol und DMF gebildet werden.

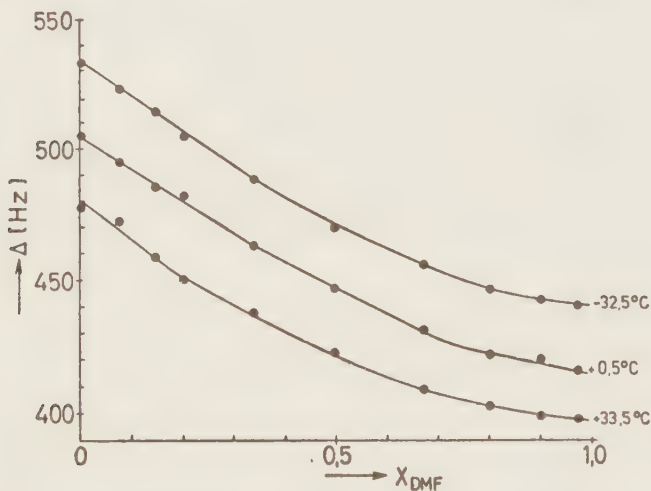


Abb. 32: Chemische Verschiebung des Hydroxylprotons in Methanol-DMF-Gemischen als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Interner Standard TMS.

Die Zugabe von HMPT zu Methanol (Abb. 33) führt zunächst zu einer geringfügigen Hochfeldverschiebung mit einer anschließenden leichten Verschiebung nach tiefem Feld. Bei kleinen HMPT-Konzentrationen erfolgt ein Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen, wie aus der Tieffeldverschiebung ersichtlich ist. Dieser Effekt wird jedoch mit zunehmender HMPT-Konzentration durch sehr starke Wechselwirkungen zwischen Methanol und HMPT kompensiert.

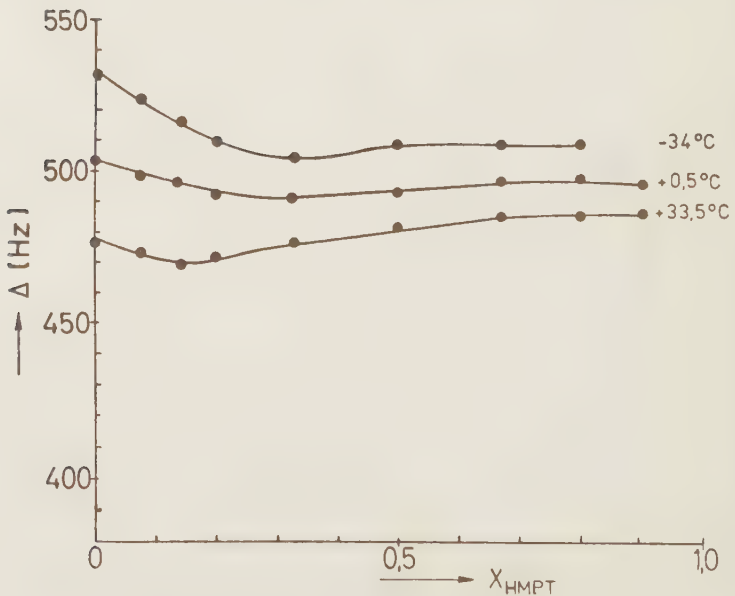


Abb. 33: Chemische Verschiebung des Hydroxylprotons in Methanol-HMPT-Gemischen als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Interner Standard TMS.

Eine vergleichende Darstellung ist in Abb. 34 gegeben und zeigt eine Abstufung der Strukturstörung für alle 3 Cosolvenzien. Aus den Verschiebungen bei einem mittleren Molenbruch von 0,5 geht hervor, daß die Wasserstoffbrückenbindungen in den Methanol-HMPT-Gemischen am stärksten sind. In den Methanol- CCl_4 -Gemischen liegt ein Abbau der Assoziate vor, der aber in DMF noch ausgeprägter ist.

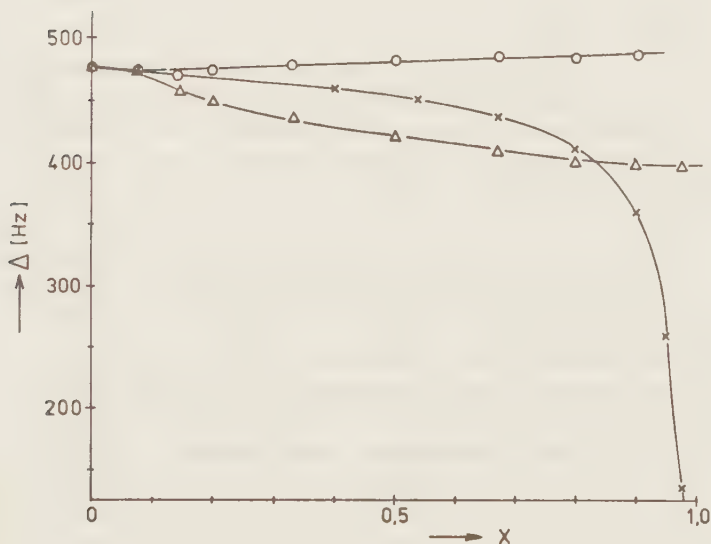


Abb. 34: Vergleichende Auftragung der chemischen Verschiebung des Hydroxylprotons von Methanol gegen die Zusammensetzung bei $T = +33,5^\circ\text{C}$. Interner Standard TMS.

O: HMPT

Δ: DMF

X: CCl_4

VI. Fehlerbetrachtung

Die Temperatur stellt bei der Untersuchung kinetischer Phänomene eine kritische Größe dar. Ihre Eichung erfolgte mit einem Thermoelement am Ort der Probe und wurde mit Verschiebungsthermometern überprüft. Die Ergebnisse der Verschiebungsmessungen an einer angesäuerten Methanolprobe (^1H) und einer äquimolaren Lösung von Triphenylphosphin/Triphenylphosphinoxid in Deuterotoluol (^{31}P) zeigten Übereinstimmung mit der Temperatur der Thermosonde innerhalb $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Um sicherzustellen, daß die Temperierung der Probe den Endwert erreicht hatte, wurden zur Auswertung herangezogene Spektren erst nach einer Thermostatierdauer von 30 Minuten aufgenommen. Kontrollmessungen zufolge hatte sich die Endtemperatur bereits nach ca. 10 Minuten eingestellt.

Zur Kompensation der Magnetfelddrift während der Messungen wurde bei sehr großen Sweepbreiten nur der Superstabilizer eingesetzt, während bei kleineren Bereichen der externe Lock zur Anwendung kam. Die Frequenzdrift betrug in ungünstigen Fällen 5 Hz, entsprechend einer relativen Frequenzgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ bei einer Sweepbreite von 27000 Hz. In einigen Fällen wurde die Stabilität des Magnetfeldes mit dem internen Lock auf ca. 0,1 Hz verbessert.

Partielle Sättigung der NMR-Signale führt zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung und verfälscht die kinetischen Parameter aus einer Linienformanalyse. Dieser Fehler wurde durch sorgfältige Prüfung der Signale auf Sättigung ausgeschaltet.

Eine weitere Fehlerquelle stellt ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis dar. Intensitätsschwächere Signale wurden daher mit stärkerem Filtern bei einer längeren Sweepdauer aufgenommen.

VII. Diskussion

Es wurde die Solvatation von Co(II)-Ionen in Lösungsmittelgemischen mit ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Beim paramagnetischen Co(II)-Ion reagiert die Verschiebung der einzelnen Liganden sehr empfindlich auf die Zusammensetzung der Koordinationshülle. Somit konnte aus den NMR-Signalen der Komplexe entschieden werden, ob ein spezifisches oder ein statistisches Solvatationsmodell vorliegt, wie in Kap. III.1. und III.3. dargestellt ist.

Für Mischungen von Methanol mit dem starken Donor DMF konnte jede in Lösung existierende Spezies $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$ identifiziert werden. Aus der NMR-spektroskopischen Titrationskurve in Abb. 5 ist ersichtlich, daß DMF bis zu einem Verhältnis von $\text{DMF/Co} = 2$ spezifisch am Co(II)-Ion koordiniert. Somit wird zunächst ein Ladungsdefizit am Co(II)-Ion durch den starken Donor DMF kompensiert und über dieses Verhältnis hinaus weitere DMF-Moleküle gemäß einem statistischen Modell in die Solvathülle eingebaut.

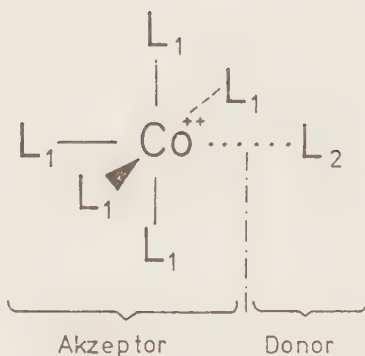
In Methanol-HMPT-Gemischen zeigte sich, daß der sehr starke Donor HMPT entsprechend eines statistischen Modells am Co(II)-Ion koordiniert. Zu erwarten wäre, daß HMPT stärkere Wechselwirkungen mit Co(II)-Ionen eingeht als DMF. Dieser Befund kann durch die verschiedenen energetischen Wechselwirkungen in Solvatgemischen eine Erklärung finden.

Neben den Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Ligand hängt das Solvatationsverhalten auch von der Fähigkeit ab, Komplexe in zweiter Koordinationssphäre zu stabilisieren. Weiterhin sind Wechselwirkungen zwischen den Solvensmolekülen zu berücksichtigen. Das unterschiedliche Verhalten von DMF und HMPT bei der Solvatation von Co(II)-Ionen ist wahrscheinlich auf die große Basizität des HMPT zurückzuführen.

So findet zwischen HMPT und Methanol eine starke Wechselwirkung in Form einer Wasserstoffbrückenbindung statt. Einen Hinweis darauf ergab die $^1\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$ Verschiebung relativ zu TMS in den jeweiligen Mischungen (s. Kap. V.). Bei der Zugabe von DMF zu Methanol nimmt die $-\text{OH}$ Verschiebung auf Grund von Strukturbrechung ab. Bei kleinen HMPT-Zugaben ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten, wahrscheinlich infolge der hydrophoben Methylgruppen. Bei weiterer Zugabe von HMPT zu Methanol bleibt die Verschiebung näherungsweise konstant, da zwischen dem basischen HMPT und dem Methanol eine starke Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird. Der sehr starke Donor HMPT koordiniert daher nur statistisch am Co(II) -Ion, weil die Wechselwirkung mit dem freien Methanol eine wirksame Abfangreaktion darstellt.

Besonders intensive Wechselwirkungen zwischen erster und zweiter Koordinationshülle sind bei protischen Lösungsmitteln zu erwarten, da durch die Koordination die OH -Protonen von koordiniertem Methanol stark azid werden. Durch die starke Wechselwirkung von HMPT in zweiter Sphäre mit Methanol in der ersten Koordinationshülle wird die Donorwirkung von koordiniertem Methanol verstärkt. Dadurch ergibt sich für Methanol eine höhere effektive Donizität, als es seiner Donorzahl $\text{DN} = 19$ entspricht.

Eine empfindliche Sonde auf die Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Ligand stellen die kinetischen Parameter der geschwindigkeitsbestimmenden Abspaltung eines Moleküls aus der ersten Koordinationshülle dar. In diese Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Ligand gehen im wesentlichen die Donoreigenschaften des abzuspaltenden Liganden und die Akzeptoreigenschaften des 5-fach koordinierten Restteilchens ein (29). Betrachtet werden soll die Bindungsstärke zwischen dem Akzeptor $[\text{Co}(\text{L}_1)_5]^{++}$ und dem Donor L_2 .



Die Bindungsenergie sollte, analog der Betrachtung reiner Komplexe $[\text{Co}(\text{L})_6]^{++}$, proportional der Akzeptorstärke von $[\text{Co}(\text{L}_1)_5]^{++}$ und der Donorstärke von L_2 sein. In den Komplexen $[\text{Co}(\text{L}_1)_5(\text{L}_2)]^{++}$ nimmt mit wachsender Donoreigenschaft der Liganden L_1 die Akzeptoreigenschaft des Restmoleküls ab, und umgekehrt. Um die Donor- und Akzeptoreigenschaften unabhängig voneinander variieren zu können, fanden deshalb Lösungsmittelgemische Verwendung, wodurch kinetische Untersuchungen an Solvathüllen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{L}_1)_n(\text{L}_2)_{6-n}]^{++}$ möglich waren. Im System Co(II) -DMF/Methanol konnten die Möglichkeiten starker Akzeptor - starker Donor durch $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ - DMF, schwacher Akzeptor - schwacher Donor durch $[\text{Co}(\text{DMF})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{++}$ - CH_3OH , schwacher Akzeptor - starker Donor durch $[\text{Co}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ - DMF und die Zwischenmöglichkeiten kontinuierlich erzeugt werden.

In Tabelle 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Methanol- und den DMF-Austausch in den Komplexen $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$ enthalten.

	k (298 K) [s ⁻¹] CH ₃ OH	k (298 K) [s ⁻¹] DMF
[Co(CH ₃ OH) ₆] ⁺⁺	1,8 · 10 ⁴	—
[Co(CH ₃ OH) ₅ (DMF)] ⁺⁺	äq 6 · 10 ⁴	3,4 · 10 ³
[Co(CH ₃ OH) ₅ (DMF)] ⁺⁺	ax. 1,1 · 10 ⁵	—
[Co(CH ₃ OH) ₄ (DMF) ₂] ⁺⁺	2,2 · 10 ⁵	2,1 · 10 ⁴
[Co(CH ₃ OH) ₂ (DMF) ₄] ⁺⁺	9,7 · 10 ⁵	3 · 10 ⁵
[Co(DMF) ₆] ⁺⁺	—	3,6 · 10 ⁵

Tab. 5: Solvataustauschgeschwindigkeiten
für die Komplexe $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$

Zu erklären ist, warum der Einbau von DMF in den Methanol-komplex einerseits zu einer Beschleunigung des Methanol-austausches führt, andererseits die DMF-Dissoziations-geschwindigkeitskonstante durch Methanoleinbau bis zu zwei Zehnerpotenzen erniedrigt wird.

In der Reihe von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ bis $[\text{Co}(\text{DMF})_5]^{++}$ nimmt die Akzeptorstärke der Fragmente ab. Betrachtet man den Methanolaustausch, so wird von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++} - \text{CH}_3\text{OH}$ (starker Akzeptor - schwacher Donor) bis zu $[\text{Co}(\text{DMF})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{++} - \text{CH}_3\text{OH}$ (schwacher Akzeptor - schwacher Donor) die Akzeptoreigenschaft des Restmoleküls sukzessiv herabgesetzt. Synchron dazu nimmt die Geschwindigkeits-konstante des Methanolaustausches gleichsinnig zu, ent-sprechend einer Verringerung der Bindungsenergie zwischen dem abzuspaltenden Methanol und dem 5-fach koordinierten Akzeptor.

Im Fall des mono-Komplexes $[\text{Co}(\text{DMF})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ tritt zusätzlich ein trans-Effekt auf, der sich in einer stärkeren Labilisierung des axialen Methanalmoleküls

Im Falle der Spezies $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ -DMF ist die Bindungsenergie zwischen dem starken Akzeptor und dem starken Donor besonders groß und als Folge davon der DMF-Austausch erheblich verlangsamt gegenüber $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$. Der Einbau von weiterem DMF in die Koordinationshülle führt zu einer Verringerung der Akzeptorstärke des 5-fach koordinierten Fragments. Folglich resultiert eine erhebliche Beschleunigung des Solvataustausches von DMF, wie in Tab. 5 zu sehen.

Die Erklärung mit Hilfe eines Donor-Akzeptor-Bildes stimmt auch mit der erheblichen Beschleunigung des HMPT-Austausches beim Übergang von $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$ zu $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$ überein. Durch den sehr starken Donor HMPT ist die Akzeptorstärke von $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$ wesentlich kleiner als die Akzeptorstärke von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{++}$, woraus eine viel höhere HMPT-Austauschgeschwindigkeit im bis-Komplex resultiert.

Von weiterem Interesse ist nun, wie sich die hydrophobe Hülle eines Makrocyclus auf die Kinetik des Ligandenaustausches auswirkt. Dazu wurde am Beispiel von Co(II)-Ionen der Einfluß des Kronenäthers 15-Krone-5 auf die Struktur und Dynamik der ersten Koordinationshülle untersucht.

In Lösungen von Co(II)-Ionen, 15-Krone-5 und Methanol wurde über den gesamten Temperaturbereich nur je ein ^1H -NMR-Signal für koordinierten und unkoordinierten Kronenäther gefunden. Aus der Integration ergab sich das Vorliegen eines Mischkomplexes $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$, aus dessen sichtbarem Spektrum eine oktaedrische oder verzerrt oktaedrische Struktur in Lösung geschlossen wurde. Da der Kronenäther 15-Krone-5 ein potentiell 5-zähniger Ligand ist, bedeutet dies, daß ein Sauerstoff-Donoratom nicht am Kobaltion koordiniert ist. Da im Fall des Co(II)-Ions die chemischen Verschiebungen

koordinierter Liganden sehr empfindlich auf die Struktur der Koordinationshülle reagieren, sollten verschiedene Signale für den koordinierten Kronenäther resultieren. Besonders große Verschiebungsunterschiede sind für die Methylengruppen in der Nähe der koordinierten Sauerstoff-Donoratome bzw. in der Nähe des einen unkoordinierten Sauerstoffatoms zu erwarten. Da nur eine Lorentzkurve entdeckt werden konnte, muß für den koordinierten Kronenäther eine sehr schnell fluktuierende Struktur angenommen werden. Daraus folgt ein schneller kinetischer Austausch zwischen der einen unkoordinierten Lage und den vier koordinierten Positionen. Bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb 180 K deutet eine zusätzliche Linienverbreiterung an, daß sich eventuell der Ausmittlungsprozeß verlangsamt und vergleichbarer mit der NMR-Zeitskala wird.

Es erhebt sich die Frage, warum das Signal von koordiniertem Kronenäther im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})]^{++}$ aufgespalten erscheint, im Gegensatz zum oben diskutierten $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$. Das gleiche Verhalten wurde an $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ und auch $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{TFA})]^+$ gefunden. Für Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{L}_1)(\text{L}_2)]^{n+}$ scheint das Kronenäthersignal aufgespalten zu sein, auf Grund zweier sich überlappender Signale mit verschiedenen chemischen Verschiebungen. Aus Molekülmodellen ergeben sich cis- und trans-Isomere hinsichtlich der beiden Liganden L_1 und L_2 (Abb. 35). Falls cis- und trans-Isomere gleichzeitig in der Lösung vorhanden wären, sollten große Verschiebungsdifferenzen sowohl für koordinierte Kronenäthermoleküle als auch für koordinierte Solvensmoleküle zu erwarten sein (6). Ein schneller Ausmittlungsprozeß zwischen cis- und trans-Anordnung kann wegen des relativ langsamen Solvataustausches bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden (Tab. 6).

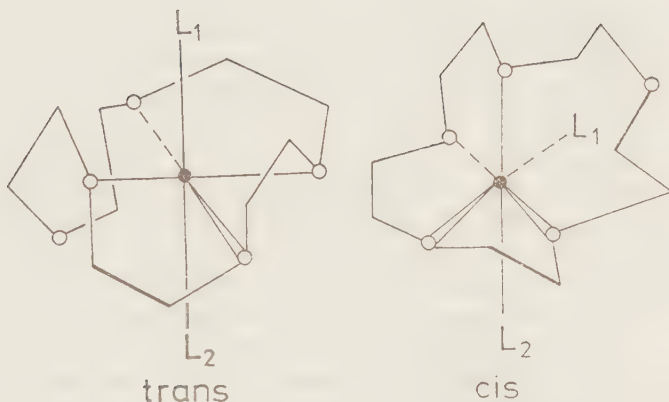


Abb. 35: cis-, trans-Anordnung von
 $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{L}_1)(\text{L}_2)]^{++}$ mit
 $\text{L}_1 = \text{CH}_3\text{OH}, \text{DMF}$
 $\text{L}_2 = \text{CH}_3\text{OH}, \text{DMF}$

Daraus folgt, daß entweder cis- oder trans-Isomere in der Lösung vorliegen. Auf Grund von Symmetriebetrachtungen ergibt sich für die cis-Molekel, unter Annahme einer fluktuierenden Struktur, im Zeitmittel eine symmetrische Anordnung. Die durch die unterschiedlichen Liganden L_1 und L_2 erzeugte Unsymmetrie wird ausgemittelt und führt zu nur einem Signal für die Liganden und koordinierten Kronenäther.

Für die trans-Anordnung, welche die beiden Liganden L_1 und L_2 oberhalb und unterhalb der durch die vier Sauerstoff-Donoratome von 15-Krone-5 gebildeten Ebene enthält, scheint der Austausch so zu verlaufen, daß sich das 5te unkoordinierte Sauerstoff-Donoratom immer oberhalb oder unterhalb der Ebene aufhält. Als Folge davon wird die durch L_1 und L_2 bewirkte

Unsymmetrie durch die Fluktuation des Kronenäthers nicht ausgemittelt. So ist es plausibel, daß zwei getrennte Signale für den koordinierten Kronen-äther erhalten werden.

Die kinetischen Werte des Systems Co(II)-15-Krone-5/DMF/Methanol sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Eingefügt sind Literaturangaben für die reinen Komplexe.

Tab. 6: Reziproke Lebensdauern $1/\tau = k$ und Aktivierungsparameter für verschiedene, am Co(II)-Ion koordinierte, Liganden. Die beobachtete Gruppe des austauschenden Liganden ist unterstrichen.

	$k(298K)$ [s ⁻¹]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ]	$\Delta S^\ddagger$ [J/K]
[Co(<u>15-crown-5</u>)(CH ₃ OH) ₂] ⁺⁺	18	53,3	-42,8
[Co(<u>15-crown-5</u>)(CH ₃ OH) ₂] ⁺⁺	$2,6 \cdot 10^3$	79,0	84,4
[Co(<u>15-crown-5</u>)(OHC-N(CH ₃) ₂) ₂] ⁺⁺	$9,5 \cdot 10^2$	52,1	-13,8
[Co(<u>15-crown-5</u>)(CH ₃ OH)(OHC-N(CH ₃) ₂)] ⁺⁺	$8,8 \cdot 10^2$	60,5	13,4
[Co(<u>CH₃OH</u>) ₆] ⁺⁺	$1,8 \cdot 10^4$	55,4	21,8
[Co(<u>OHC-N(CH₃)₂)</u>] ₆ ⁺⁺	$3,9 \cdot 10^5$	57,1	52,9

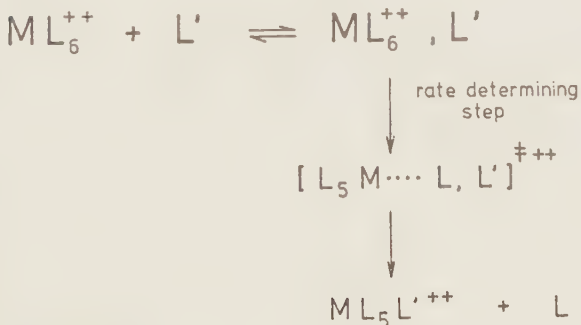
In Reihe 1 ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation von 15-Krone-5 mit den dazugehörigen Aktivierungsgrößen angegeben. Für diese Reaktion wird erwartungsgemäß eine negative Aktivierungsentropie (30) gefunden. Offenbar ist für den Dissoziationsschritt eine recht unwahrscheinliche Anordnung notwendig.

In den Reihen 2, 3 und 4 sind die Methanol- bzw. DMF-Austauschgeschwindigkeitskonstanten zusammen mit den Aktivierungsparametern enthalten. Der Vergleich mit den

Literaturwerten des Hexamethanolkomplexes (Reihe 5) zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante des Methanolaustausches durch die Komplexbildung des Kronenäthers um den Faktor 7 abnimmt, gefolgt von großen Änderungen beider Aktivierungsparameter. Ein besonders auffallendes Verhalten wird für die DMF-Moleküle im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{OHCN}(\text{CH}_3)_2)_2]^{++}$ (Reihe 3) und im Komplex $[\text{Co}(15\text{-K-5})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OHCN}(\text{CH}_3)_2)]^{++}$ (Reihe 4) gefunden. Die Austauschgeschwindigkeiten sind um den erstaunlich hohen Faktor 400 vermindert, begleitet von nur geringen Änderungen der Aktivierungsenthalpie jedoch einer drastischen Abnahme der Aktivierungsentropie. Die kinetischen Parameter blieben auch bei Zugabe inerter Cosolvenzien zu den Methanol-DMF-Gemischen konstant.

Eine Verringerung der Dissoziationsgeschwindigkeit durch koordinierten 15-Krone-5 ist nicht auf ungelaadene Liganden beschränkt. Die Effekte sind jedoch bei TFA^- -Anionen als Ligand (s. Tab. 4) nicht so stark ausgeprägt wie bei Methanol und DMF.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muß man den Austauschmechanismus von Solvensmolekülen an Metallionen einer näheren Betrachtung unterziehen. Gewöhnlich erfolgt der Solvataustausch an Co(II) - und Ni(II) -Ionen in den reinen Lösungsmitteln gemäß eines "dissociative interchange mechanism" (I_d -Mechanismus, (31, 32)):



Im Übergangszustand ist die Wechselwirkung mit dem abgehenden Liganden L groß und die Wechselwirkung mit dem einkommenden Liganden L' klein. Ein derartiger Mechanismus ist durch eine positive Aktivierungsentropie und ein positives Aktivierungsvolumen gekennzeichnet.

Der Methanolaustausch am Hexamethanolkomplex weist eine positive Aktivierungsentropie und ein positives Aktivierungsvolumen (31) auf, wodurch als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Dissoziation des abzusplattendenden Liganden bewiesen ist. Durch die Koordination des Kronenäthers nimmt die Aktivierungsentropie des Methanolaustausches stark zu und zeigt einen noch stärker ausgeprägten dissoziativen Reaktionsschritt an. Dies bedeutet eine Schwächung der Wechselwirkung zwischen dem Metallion und dem einkommenden Liganden (32) im Vergleich zum Hexamethanolkomplex. Gleichzeitig tritt eine starke Zunahme der Aktivierungsenthalpie auf (Reihe 2). Der Grund kann nicht in einer sehr verschiedenen Wechselwirkung zwischen dem Metallion und den Donoratomen des Kronenäthers bzw. von Methanol liegen, da die Donizitäten von Äther und Methanol nahezu identisch sind (8, 29). Eine Erklärung ergibt sich aus der Unterbindung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanol in der ersten und der zweiten Koordinationshülle, bewirkt durch die hydrophobe Hülle des Kronenäthers. Der koordinierte Kronenäther bildet einen hydrophoben Käfig um das Co(II)-Ion und unterdrückt dadurch mögliche Effekte der Solvation in zweiter Sphäre auf die Kinetik des Austausches, wodurch die Abspaltung einen stärker dissoziativen Charakter erhält.

Für den DMF-Austausch kann die Abnahme der Aktivierungs-
entropie, bedingt durch koordinierten Kronenäther,
ebenfalls mit Hilfe des Reaktionsschemas eines

I_d -Mechanismus interpretiert werden.

Beim Komplex $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$ weist die gegenüber $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$
positivere Aktivierungsentropie auf die größere Ab-
schirmung des Zentralions durch die sperrigen Methyl-
gruppen von DMF hin. Durch den koordinierten Kronen-
äther wird der Einfluß des einkommenden DMF-Liganden
noch größer und führt zu einem weniger dissoziativen
Reaktionsmechanismus.

Somit läßt sich für Methanol und DMF ein entgegege-
setztes Verhalten nachweisen. Für Methanol wird der
Mechanismus des Solvataustausches durch den koordinierten
Kronenäther dissoziativer. Dagegen ist für DMF ein
weniger stark dissoziativer Mechanismus zu beobachten.
Folglich läßt sich der einkommende Ligand als Sonde
auf die hydrophobe Natur von Komplexen benutzen. Der
Methanolkomplex zeigt durch die Koordination von
15-Krone-5 stärker hydrophobe Eigenschaften während
im DMF-Komplex der umgekehrte Effekt auftritt.

Für alle untersuchten Systeme, Literaturwerte einge-
schlossen, wurde die Aktivierungsenthalpie gegen die
Aktivierungsentropie aufgetragen. Innerhalb der expe-
rimentellen Genauigkeit erhält man eine lineare
Beziehung, wie in Abb. 36 dargestellt ist.

Dieses Phänomen konnte bereits früher beim Methanol-
austausch an verschiedenen Metallionen verifiziert
werden (33). Die näherungsweise Proportionalität der
Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und der Aktivierungs-
entropie $\Delta S^\ddagger$ läßt sich auch an den untersuchten Kobalt-
komplexen nachweisen, da ungewöhnlich große Änderungen
in den Aktivierungsparametern durch Variation der
Liganden auftreten.

Die lineare Relation zwischen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ wird als isokinetische Beziehung bezeichnet und weist darauf hin, daß die energetischen Wechselwirkungen im Übergangszustand, ausgedrückt durch $\Delta H^\ddagger$, zu einem definierten Ordnungszustand, charakterisiert durch $\Delta S^\ddagger$, führen.

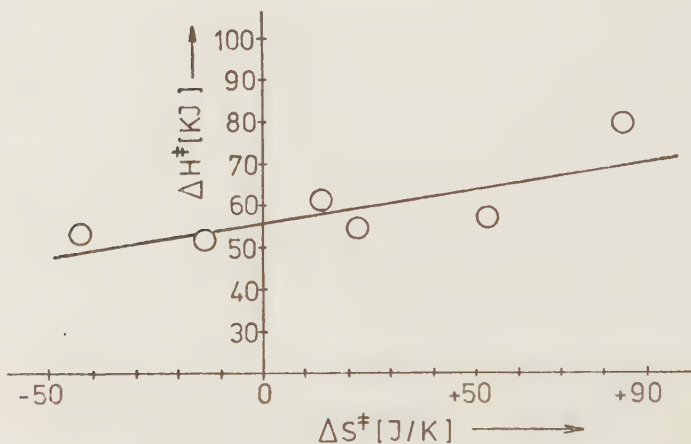


Abb. 36: Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ aufgetragen gegen die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ für den Ligandenaustausch an den Komplexen der Tabelle 6.

VIII. Experimenteller Teil

VIII. 1. On-line Meßwerterfassungs- und Auswertungssystem für die NMR-Spektroskopie (34)

Zur Bestimmung kinetischer Parameter aus NMR-Spektren ist es nötig, die Linienform zu simulieren. Zu diesem Zweck wurde ein on-line Meßwerterfassungs- und Auswertungssystem für die NMR-Spektroskopie erstellt.

So können die anfallenden Analogmeßdaten in einen Transientenspeicher TR33 (Haag) eingelesen werden, welcher auch die notwendige Hardware-Elektronik zum Anschluß eines XY-Schreibers und eines Oszilloskops enthält. Zur Auswertung werden die Daten zum Mikrocomputer CBM3032 bzw. CBM8032 (Commodore) transferiert. Das erforderliche Steuerprogramm ist in Anhang 1 angegeben.

Bei Problemen des Solvataustausches sind die Signale des freien Lösungsmittels häufig groß gegenüber denen der koordinierten Solvatmoleküle. Man kann deshalb mit der 8 bit Auflösung des Haag Analog-Digital-Wandlers an die Grenzen der Genauigkeit stoßen. Zu diesem Zweck wurde in ein hochauflösendes Datensystem ein bidirektionaler 12 bit AD/DA-Wandler (Zahner Elektrik) integriert. Damit ist es möglich, Daten mit ausreichender Genauigkeit on-line zu digitalisieren.

Die Abb. 37 zeigt schematisch den Aufbau des Meßwerterfassungssystems. Die Steuerung der gesamten Anordnung erfolgt durch den Commodore-Kleinrechner auf der Basis des 6502-Prozessors (35) von MOS-Technology. Der AD/DA-Wandler ist buskompatibel zur 8 bit breiten, bidirektionalen Rechnerschnittstelle, die intern durch den Versatile Interface Adapter 6522 (VIA) realisiert ist (36).

Die Zahlendarstellung des AD/DA-Wandlers ist 12 bit unipolar; dem Zahlenbereich von 0 bis 4095 entsprechen Ein-/Ausgangsspannungen von -2048 mV bis +2047 mV.

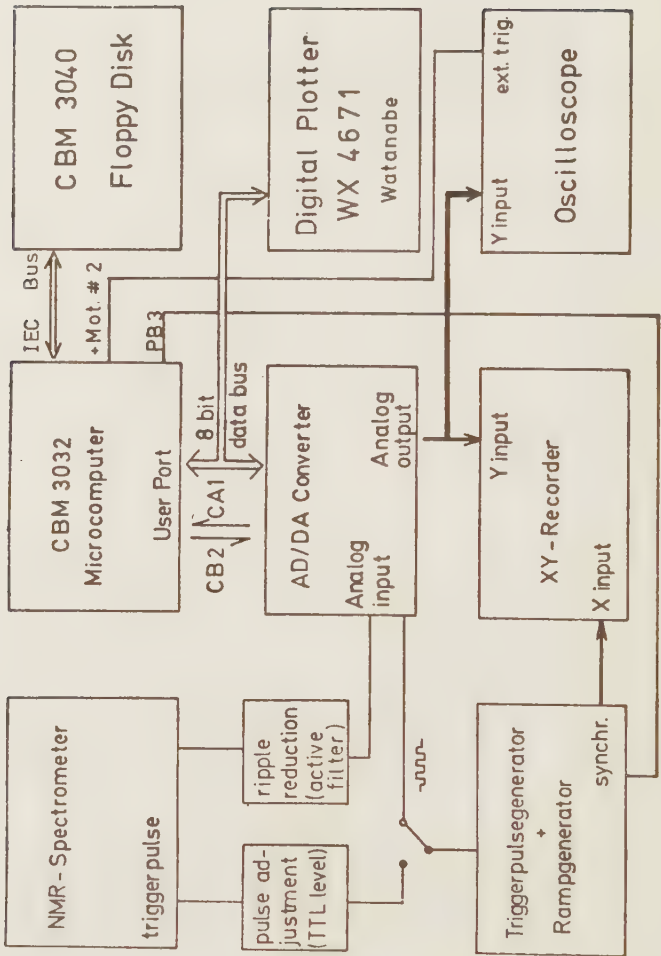


Abb. 37: Schematisches Diagramm eines on-line Meßwerterfassungs- und Auswertungssystems für die NMR-Spektroskopie

Die Analogsignale vom NMR-Gerät werden durch einen Verstärker mit variablem off-set und aktivem Filter zur Rauschunterdrückung an den AD-Wandler angepaßt. Die Dateneingabe wird mit der Geschwindigkeit des NMR-Schreibers synchronisiert. Jeder Nte ($1 \leq N \leq 255$) Puls vom Schrittmotor erzeugt eine AD-Wandlung und wahlweise Speicherung des Ergebnisses in einer 2 Byte Integer- oder Fließkomma-BASIC-Variablen. Nachdem die vorgewählte Anzahl von Datenpunkten eingelesen wurde, kehrt das Programm in den Kontrollmode zurück.

Die Ausgabe gespeicherter Spektren kann mit einem Digitalplotter (Watanabe WX4671) oder bei Anschluß eines XY-Schreibers (BBC Goerz) über den DA-Wandler erfolgen. Synchronisation des Datentransfers, der DA-Wandlung und der Schreibergeschwindigkeit wird mit einem Taktgenerator erreicht. Die aktive Flanke erzeugt eine DA-Wandlung während die Integration der Pulse eine Rampe zum Antrieb des Schreibers liefert. Zusätzlich können gespeicherte Spektren mit einem Oszilloskop dargestellt werden. Um die Güte der Anpassung von experimentellen und simulierten Kurven visuell zu beurteilen, lassen sich beide Kurven auf dem Oszillographenschirm überlagern. Eine nachträgliche Glättung von Spektren mit höherem Rauschanteil benötigt ca. 250 μ s pro Datenpunkt.

Der Analyse kinetisch verbreiteter NMR-Signale bei Abwesenheit von Kopplungen liegt die Theorie von McConnell (15) zugrunde. Im vorliegenden Fall stellen die Lebensdauern, τ , die kinetischen Parameter dar, welche mit Hilfe des Auswertungsprogramms optimiert werden. Weiter notwendige Parameter, d.h. chemische Verschiebungen und natürliche Linienbreiten werden bei tiefen Temperaturen erhalten, wenn der kinetische Austausch verlangsamt ist. Im Falle n verschiedener chemischer Verschiebungen ergeben sich 2n gekoppelte lineare Gleichungen, welche die Bewegungen der in Phase und außer Phase präzedierenden

Magnetisierungen beschreiben. Das zur Auswertung benutzte BASIC-Programm löst die Matrixgleichung gemäß den in Kap. II.1. angegebenen Zusammenhängen.

Die in Anhang 2 beschriebene Software ist auf den Rechnern der 3000er und der 8000er Baureihe mit BASIC-Interpreter (Microsoft) lauffähig. Die Anpassung an Unterschiede der Betriebssysteme nimmt das Programm selbsttätig vor. Durch eine Reihe von Assemblerprogrammen werden Eigenschaften teurer Meßwerterfassungssysteme nachträglich mittels Software erzeugt. Der Speicherplatzbedarf beträgt 8 KByte für das BASIC-Hauptprogramm, 2 KByte belegen Unterprogramme im Prozessorcode, 16 KByte entfallen auf ein Integer-Variablenfeld und 3,3 KByte benötigt ein Fließkomma-Variablenfeld.

Ein off-line Programm zur iterativen Auswertung des Zweiseitenproblems wird in Anhang 3 beschrieben.

Die Schaltbilder der Hardware-Erweiterung sind in Abb. 38-41 angegeben.

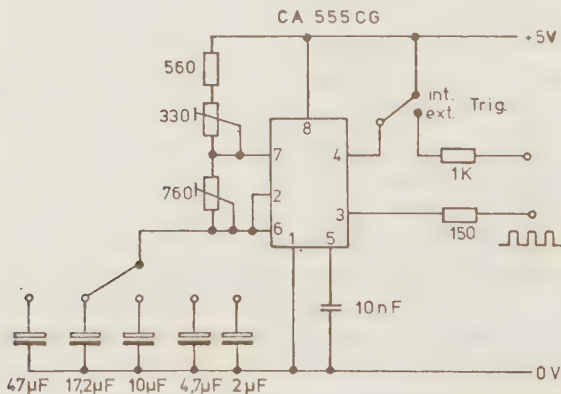


Abb. 38: Pulsgenerator mit einstellbarer Frequenz

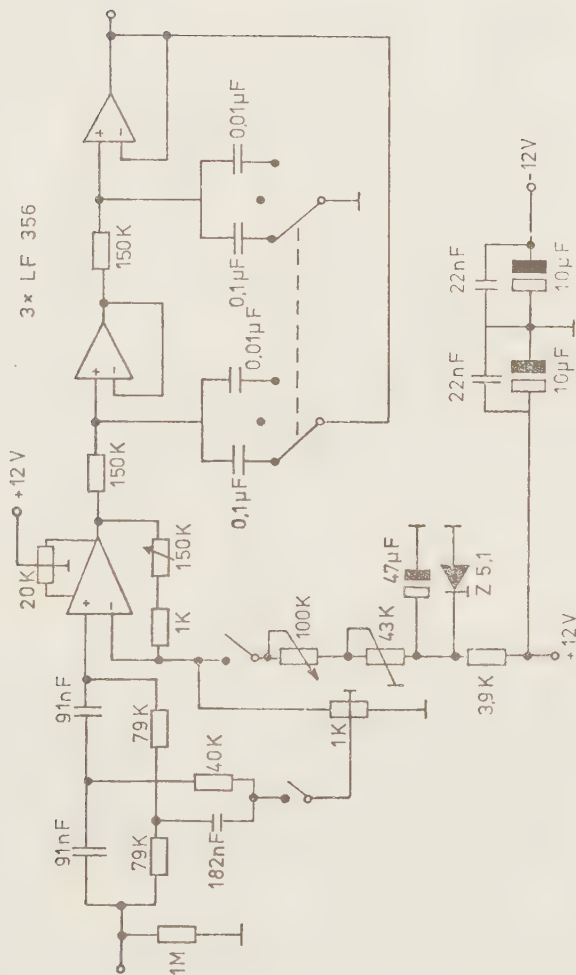


Abb. 39: Vorverstärker mit variablem off-set

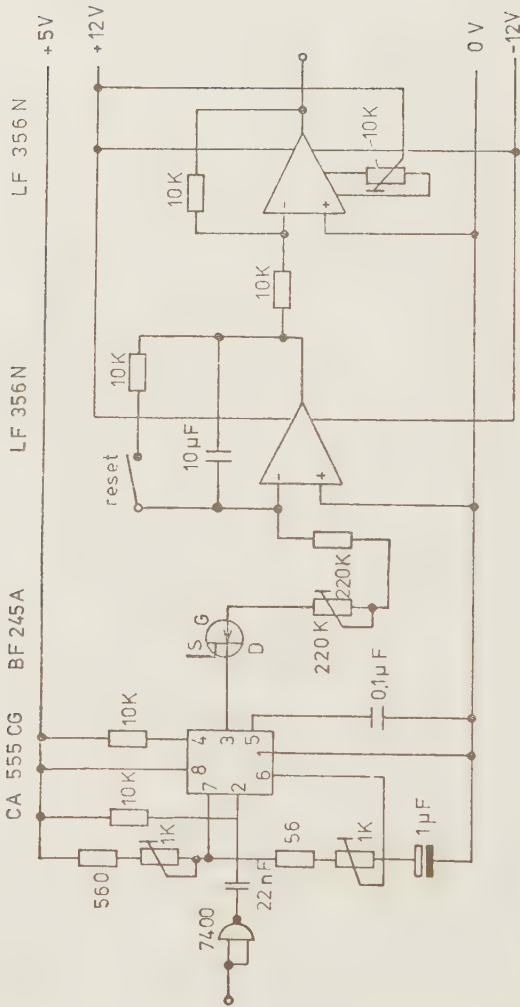


Abb. 40: Integratorschaltung

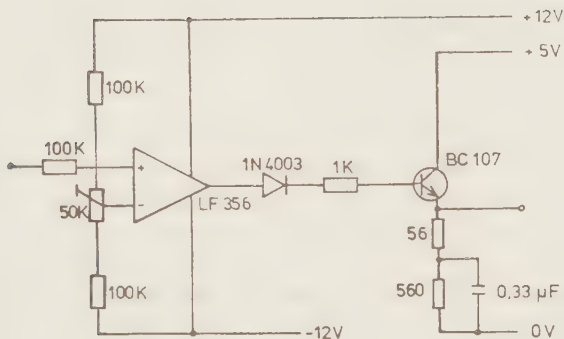


Abb. 41: TTL-Pulsformer

VIII. 2. Verschiebungsthermometer für ^{31}P -NMR-Messungen (37)

Eine möglichst genaue Kenntnis der Proben­temperatur ist bei kinetischen Untersuchungen und im Fall stark temperaturabhängiger Verschiebungen, wie sie bei paramagnetischen Verbindungen vorliegen, unerlässlich. Die Methoden zur Temperaturkalibrierung umfassen Ein­führen eines Thermoelements in das Probenröhrchen (38), Referenzverbindungen mit definiertem Schmelzpunkt (39) und vor allem als Thermometer fungierende Lösungen für die Kerne ^1H , ^{13}C sowie ^{19}F , deren chemische Verschiebungen als Funktion der Temperatur gemessen werden (40, 41). Die hauptsächlichen Vorteile eines Verschiebungsthermometers liegen in der simultanen Spektren­aufnahme und Temperaturkalibrierung. Unkontrollierte Temperaturerhöhung, wie sie z.B. bei zugeschaltetem Protonen-Rauschentkoppler auftreten kann, wird erkannt.

Zur Kalibrierung der Proben­temperatur bei dynamischen ^{31}P -NMR-Messungen wurde eine äquimolare Lösung bestehend aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ in d_8 -Toluol ausgewählt, womit auch die Notwendigkeit eines zusätzlichen internen Deuteriumlocks entfällt.

Herstellung der Lösungen, Temperaturmessungen und spektroskopische Messungen sind in Kap. VIII.3. beschrieben.

Zur Probe auf eventuelle Feuchtigkeitsspuren wurde bei weiteren Lösungen ein spezielles Verfahren angewandt, mit dem sich Wasserspuren direkt im NMR-Röhrchen entfernen lassen (42). Dazu gibt man das Lösungsmittel auf Molekularsiebe im oberen Teil einer Glasapparatur. Mit Argon-Überdruck wird das Lösungsmittel an den Molekularsieben vorbei durch eine Fritte gedrückt und gelangt mittels einer Kapillare in das NMR-Röhrchen. Der Wassergehalt der Glaswandungen wird vom Lösungsmittel aufgenommen und anschließend extrahiert, nachdem es durch Argon-Überdruck zu den Molekularsieben in den oberen Frittenraum gedrückt wurde. Mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs senkt den Wassergehalt der Lösung unter $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Die Ergebnisse der Verschiebungsmessungen an Lösungen, die durch statische bzw. dynamische Trocknung erhalten wurden, zeigten Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit. Um über längere Zeit Feuchtigkeit sicher auszuschließen, wurden die zur Kalibrierung benutzten Röhrchen abgeschmolzen. Die chemische Verschiebung blieb dadurch über Monate konstant.

Ergebnisse der Messungen

Die Differenzen in den chemischen Verschiebungen zwischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ einer 0,1 M Lösung in d_8 -Toluol ändern sich um ca. 1,3 Hz/Grad. Abweichungen um ± 20 % von der strikten 1:1 Zusammensetzung führten zu gleichen Ergebnissen innerhalb der Meßgenauigkeit.

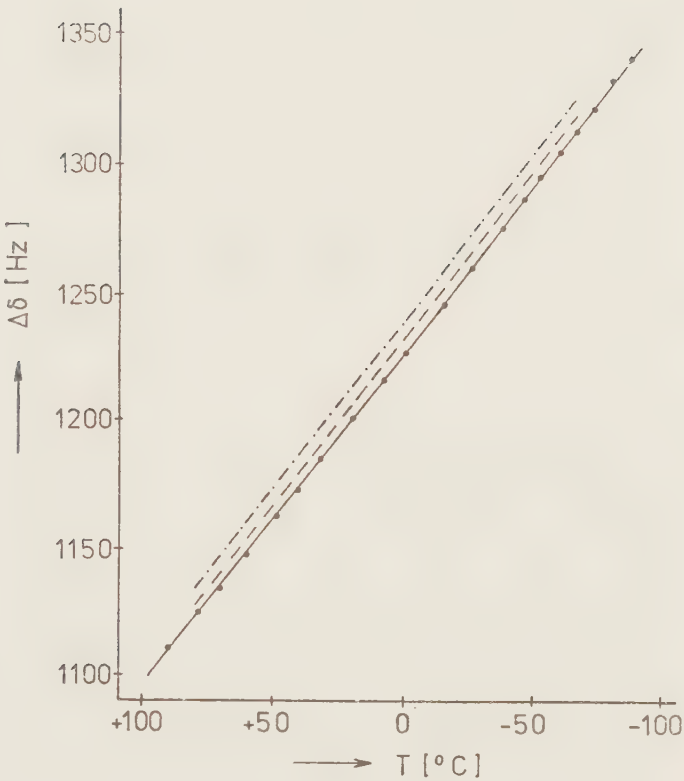


Abb. 42: Auftragung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ (³¹P) gegen die Temperatur. Alle Lösungen enthalten 0,1 M (C₆H₅)₃P und (C₆H₅)₃PO in d₈-Toluol.

— wasserfrei
 - - - +3·10⁻² M H₂O
 - · - · - +6·10⁻² M H₂O

Eine Auftragung der Verschiebungsdifferenzen als Funktion der Temperatur ergab einen linearen Zusammenhang im Bereich von -90°C bis $+70^{\circ}\text{C}$. Werden definierte Mengen Wasser zu den Lösungen gegeben, so verschieben sich die entstehenden Geraden parallel zur Kurve der wasserfreien Lösung (Abb. 42). Eine ausgeprägte Verschiebung nach tiefem Feld wird bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ beobachtet und erklärt sich durch Bildung von Wasserstoffbrückenbildungen (43).

Für die Gerade der wasserfreien Lösung in Abb. 42 läßt sich mit Hilfe der linearen Regression der Ausdruck erhalten:

$$T = -30,929 \Delta\delta + 937,244 \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (\text{VIII.2.1})$$

Zur Berechnung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ wurde auf die Verschiebung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ bezogen.

Auf Grund der ausgezeichneten linearen Beziehung kann darauf verzichtet werden, dem Regressionsausdruck einen weiteren quadratischen Term hinzuzufügen.

Die Standardabweichung beträgt bei linearer Regression $0,47^{\circ}\text{C}$, die mittlere Abweichung $0,34^{\circ}\text{C}$.

Die Überprüfung der Beziehung VIII.2.1 mit Probelösungen ergab Übereinstimmung innerhalb $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$.

Die Lösungen wurden in Kapillarröhrchen eingesiegelt und bei ^{31}P -NMR-Messungen als interner Temperaturstandard eingesetzt. Dies ermöglicht die gleichzeitige Erfassung von Spektren und der Proben temperatur.

VIII. 3. Durchführung der kinetischen Messungen

Chemikalien:

Die verwendeten Lösungsmittel Methanol (Uvasol, Merck), DMF (Uvasol, Merck), Methylenchlorid (Uvasol, Merck), Nitromethan (Uvasol, Merck), HMPT (p.a., Merck), Chloroform (Uvasol, Merck) bzw. ihre deuterierten Analoga

waren spektrenreine Produkte und wurden vor dem Gebrauch mit Molekularsieben ($3 \text{ \AA}$, $4 \text{ \AA}$, $10 \text{ \AA}$, Merck) getrocknet. Die Aufbewahrung des Kronenäthers 15-Krone-5 (Merck) geschah unter Argon im Kühlschrank.

Nach einer Literaturvorschrift erhaltenes Triphenylphosphinoxid (44) zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren ein verunreinigungsfreies NMR-Spektrum.

Die wasserfreien Komplexe $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_2$ (45), $\text{Co}(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_2$ (45), $\text{Co}(\text{TFA})_2(\text{ClO}_4)_2$ (45) und $\text{Co}(\text{HMPT})_4(\text{ClO}_4)_2$ (46) wurden durch Umsetzung von Methyl-orthoformamid mit $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ in den entsprechenden Solvenzien hergestellt.

Das Hydratwasser wird durch die Spaltung des Esters in Methanol und Ameisensäure entzogen. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen und die Komplexe im Vakuum getrocknet. Die Analyse der Komplexe ergab stöchiometrische Zusammensetzung im Rahmen des experimentellen Fehlers.

Herstellung der Lösungen:

Das Einbringen der Substanzen und der Lösungsmittel in die NMR-Röhrchen geschah unter einer Atmosphäre aus nachgereinigtem Argon. Die NMR-Röhrchen wurden heiß aus dem Trockenschrank entnommen und sofort in der mit Argon beschickten Abfüllvorrichtung arretiert.

Die oberen Enden der Röhrchen wurden mit Teflonband umwickelt und zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit mit Siliconkautschuk versiegelt.

Zur Herstellung der thermometrischen Lösungen für ^{31}P -Verschiebungsmessungen (s. Kap. VIII.2.) wurde Deuterotoluol mit $3 \text{ \AA}$ Molekularsieben getrocknet.

Dann wurden 0,1 M Lösungen aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (Fluka, p.a.) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ bereitet.

Temperaturmessungen:

Die Proben temperatur wurde mit einer Temperaturregel-einheit (Jeol) auf $\pm 0,5$ °C konstant gehalten. Die Messung der effektiven Temperatur erfolgte mit einem Ni/Cr-Ni Thermoelement (Therm 3220), welches sich in einem 8 mm NMR-Röhrchen am Ort der Empfängerspule befand. Durch Zentrierung des Kabels wurde gleiche Spinnerfrequenz bei Temperaturmessungen und Spektren-aufnahme erreicht. Der Protonenentkoppler war während der Temperaturmessungen im ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Probenkopf ausgeschaltet, um eine Erwärmung der Äthanollösung zu vermeiden.

Die Temperatureichung wurde im Fall des ^1H - und ^{19}F -NMR-Probenkopfes mit einer 0,03-prozentigen HCl-Lösung in Methanol überprüft (47). Beide Methoden der Temperaturkalibrierung ergaben Übereinstimmung innerhalb $\pm 0,5$ °C.

NMR-spektroskopische Messungen:

Die NMR-Messungen wurden mit einem Jeol PS-100 Kern-resonanzspektrometer durchgeführt. Die Meßfrequenz bei ^1H -CW-Messungen betrug 100 MHz und wurde durch einen externen Wasserlock stabil gehalten. Im Fall überlager-ter Signale von Haupt- und Seitenbande wurden die CW-Spektren mit variabler Seitenbande von 6 KHz bis 12 KHz aufgenommen. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, daß die Linienform des gemessenen Signals durch Überlappende Signale mit entgegengesetzter Phase verfälscht wurde. Die von der Dekopplereinheit erzeugte Seitenbandenfrequenz wurde mit einem Frequenzzähler überprüft.

Der Sweepbereich konnte durch eine unmittelbare Ver-änderung des Magnetstromes erheblich erweitert werden. Durch Sweepbreiten bis zu 27 Gauss wurde sichergestellt, daß keine Signale übersehen wurden.

Bei zu starker Einstrahlung des Radiofrequenzfeldes kann partielle Sättigung des Systems eintreten. Als Ergebnis

sind die Linien gegenüber schwacher Einstrahlung verbreitert. Das durch Prüfung auf Sättigung bestimmte statische Maximum stimmte in allen Fällen mit dem aufgenommenen Spektrum überein, d.h. es lag auch keine partielle Sättigung der Signale vor.

Bei den PFT-NMR-Messungen fand der Jeol PFT-100 Pulszusatz in Verbindung mit einem 12 K 1080-Nicolet Prozeßrechner Verwendung. Zur Akkumulierung der Spektren wurden 8 K Datenpunkte benutzt. Die Länge der 25 MHz (^{13}C) bzw. 40,5 MHz (^{31}P) 90° -Pulse betrug 12,4 μs . Durch Protonenentkopplung ergaben sich scharfe Signale, jedoch wurde die Entkopplerleistung reduziert, um die Lösung nicht zu erwärmen. Die Pulsrepetitionsrate ließ sich bei paramagnetischen Systemen auf 2 s^{-1} erhöhen.

IX. Zusammenfassung

Am Beispiel von Co(II) -Ionen wurde die Solvation in binären Gemischen, bestehend aus starken und schwachen Donatoren, untersucht. Für Dimethylformamid (DMF)-Methanol-Gemische wurde ein spezifisches Koordinationsverhalten des stärkeren Donors, in diesem Fall DMF, gefunden. Dagegen muß für die Solvation von Co(II) -Ionen in Gemischen von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ein statistisches Solvationsmodell angenommen werden. Dies konnte durch Solvens-Solvens-Wechselwirkungen plausibel gemacht werden.

Im System Co(II) -DMF/Methanol konnten erstmalig nahezu alle gemischten Komplexe $[\text{Co}(\text{DMF})_n(\text{CH}_3\text{OH})_{6-n}]^{++}$ identifiziert und kinetisch untersucht werden.

Es zeigte sich, daß der sukzessive Einbau von DMF in die Koordinationshülle den Methanolaustausch gleichsinnig beschleunigt. Ausgehend von $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{++}$ wird bei Einbau von Methanol in die Koordinationssphäre der DMF-Austausch dagegen wesentlich verlangsamt.

Diese Befunde konnten mit einem Modell erklärt werden, welches die hexakoordinierten Co(II)-Ionen als Donor-Akzeptor-Komplexe auffaßt, d.h. mit dem abzuspaltenden Liganden (Donor) und dem 5-fach koordinierten Fragment (Akzeptor).

Weiterhin wurde der Einfluß des Kronenäthers 15-Krone-5 auf die Struktur und die Dynamik der ersten Koordinationshülle von Co(II)-Ionen mit NMR-Spektroskopie untersucht. Als Lösungsmittel dienten Methanol, DMF und inerte Cosolvenzien, sowie deren Gemische. Der am Co(II)-Ion koordinierte Makrocyclus 15-Krone-5 fungiert als vierzähliger Ligand und zeigt in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie eine fluktuierende Struktur. Dadurch wird, wie bei keinem anderen Liganden bisher beobachtet, der Solvataustausch der Lösungsmittel Methanol und DMF, sowie auch die Abspaltung des geladenen Liganden Trifluoracetat-Anion, am Co(II)-15-Krone-5 Komplex verlangsamt. So ist bei 298 K der Methanolaustausch um den Faktor 7 und der DMF-Austausch sogar um den Faktor 400 im Vergleich zu den reinen Solvatkomplexen verringert. Die dazugehörigen Aktivierungsparameter weisen darauf hin, daß durch die hydrophobe Hülle des Kronenäthers der I_d -Mechanismus für den Lösungsmittelaustausch modifiziert wird. Im Fall des kleinen und protischen Methanolkörpers erhält der Mechanismus des Solvataustausches einen mehr dissoziativen Charakter, während beim aprotischen und voluminösen DMF-Molekül der entgegengesetzte Effekt beobachtbar ist. Der Mechanismus wird hier in die assoziative Richtung verschoben, ist also weniger dissoziativ.

Literaturverzeichnis

- (1) G. W. Parshall, "Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes", Wiley and Sons 1980, S. 10 ff.
- (2) J. Burgess, "Metal Ions in Solution", Ellis Horwood Limited, Chichester 1978.
- (3) E. F. Caldin, "Fast Reactions in Solution", Blackwell Scientific Publications, Oxford 1964.
- (4) D. N. Hague, "Fast Reactions", Wiley and Sons 1971.
- (5) J. P. Jesson, "NMR of Paramagnetic Molecules", (Herausgeber: G. N. LaMar, W. DeW. Horrocks, Jr., und R. H. Holm), Academic Press, New York 1973, S. 2-51.
- (6) J. R. Vriesenga, Inorg. Chem. 11, 2724 (1972).
- (7) T. J. Swift in (4), S. 53-81.
- (8) V. Gutmann, Electrochim. Acta 21, 661 (1976).
- (9) C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 16 (1972).
- (10) P. B. Chock, F. Eggers, M. Eigen und R. Winkler, Biophys. Chem. 6, 239 (1977).
- (11) J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain, J. S. Bradshaw und J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc. 102, 475 (1980).
- (12) L. J. Rodriguez, G. W. Liesegang, M. M. Purdie und E. M. Eyring, J. Phys. Chem. 82, 647 (1978).
- (13) H. Strehlow, "Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur", Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1968.
- (14) G. Hammes, "Techniques of Chemistry", Vol. IV, Part I, Wiley and Sons 1974.

- (15) H. M. McConnel, J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).
- (16) G. Binsch, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", (Herausgeber: L. M. Jackman und F. A. Cotton), Academic Press, New York 1975, S. 51 ff.
- (17) R. A. Sack, Mol. Phys. 1, 163 (1958).
- (18) D. J. Steinberg, "Computational Matrix Algebra", McGraw-Hill, New York 1974, S. 92 ff.
- (19) H. J. Keller, "NMR-Grundlagen und Fortschritte", Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin 1970.
- (20) D. R. Eaton und W. O. Phillips, "Advances in Magnetic Resonance", Vol. 1, Academic Press, New York 1965.
- (21) J. P. Jessen, J. Chem. Phys. 47, 579 (1967).
- (22) H. M. McConnel und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. 29, 1361 (1958).
- (23) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik und Chemie", (Herausgeber: K. Schäfer und E. Lax), Bd. II-2a, Springer-Verlag, Berlin 1960, S. 650.
- (24) F. A. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1968.
- (25) Z. Luz und S. Meiboom, J. Chem. Phys. 40, 1058 (1964).
- (26) N. A. Matwiyoff, Inorg. Chem. 5, 788 (1966).
- (27) F. L. Dickert und S. W. Hellmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem 85, 270 (1981).
- (28) F. L. Dickert, Z. Phys. Chem. Wiesbaden 110, 249 (1978).
- (29) F. Dickert, H. Hoffmann und T. Janjic, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 712 (1974).

- (30) A. Ekstrom, L. F. Lindoy und R. J. Smith,
Inorg. Chem. 19, 724 (1980).
- (31) F. K. Meyer, K. E. Newman und A. E. Merbach,
Inorg. Chem. 18, 2142 (1979).
- (32) in (2), S. 310-348.
- (33) F. Dickert, P. Fischer, H. Hoffmann und G. Platz,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 106 (1972).
- (34) F. L. Dickert, S. W. Hellmann und C. A. Schiller,
Anal. Chem. 53, 556 (1981).
- (35) "Programmierhandbuch" zu MOS Microcomputers,
Copyright Commodore—MOS Technology, D-6078
Neu-Isenburg.
- (36) R. Zaks, "6502 Applications Book", Sybex Inc.,
Paris 1979.
- (37) F. L. Dickert und S. W. Hellmann, Anal. Chem. 52,
996 (1980).
- (38) A. L. van Geet, Anal. Chem. 40, 2227 (1968).
- (39) M. L. Kaplan, F. A. Bovey und H. N. Cheng,
Anal. Chem. 47, 1703 (1975).
- (40) J. Bornais und S. Brownstein, J. Magn. Reson. 29,
207 (1978).
- (41) D. W. Vidrine und P. E. Peterson, Anal. Chem. 50,
298 (1978).
- (42) H. Blumenstock, F. L. Dickert und A. Reichenbacher,
Z. Phys. Chem. Wiesbaden 113, 199 (1979).
- (43) G. E. Maciel und R. V. James, Inorg. Chem. 3,
1650 (1964).
- (44) R. J. Kennedy und A. M. Stock, J. Org. Chem. 25,
1901 (1960).
- (45) R. S. Drago, M. D. Joesten und LaRoche, Inorg.
Chem. 2, 124 (1963).
- (46) J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. 1,
866 (1962).
- (47) A. L. van Geet, Anal. Chem. 42, 697 (1970).

ANHANG 1

I/O-CBM-TR33: Programm zur on-line Meßwerterfassung
mit einem Transientenrecorder (TR33,
Haag) und Kleinrechner CBM 3032 bzw.
CBM 8032

Verzeichnis der Assembler-Unterprogramme

1. bidirektionaler Datentransfer
2. Averaging
3. Datentransfer zum TR33 mit Overlay
4. 3-Punkte Glättung
5. Testkurve Übertragen
6. Übertragungsfehleranalyse
7. Basislinie berechnen
8. Addition
9. Subtraktion
10. Spreizung in Y-Richtung
11. Stauchung in Y-Richtung
12. Blocktransfer

```

10 POKE53,120:CLR
20 PRINT"ON-LINE MESSWERTERFOLG":PRINT"-----"
30 PRINT"MIT HAAR-TRANSIENTENRECORDE TR 33":PRINT"UND PET MIT ";
40 PRINT"NEUEM BETRIEBSSYSTEM (CBM).":PRINT"VON S. HELLMANN";
50 PRINT"BITTE WARTEN.":PRINT"MASCHINENPROGRAMM WIRD EINGELESEN:"
60 0V$="01+0202+0303+0401+0302+0401+041H+2H01234":TB$="HH1H2H01020304"
70 Z=0 S=30776 FOR I=1 TO 9 READ M$:PRINT"MASCHINENPROGRAMM WIRD EINGELESEN:"M$
80 FOR J=1 TO LEN(M$):STEP 2 F$=MID$(M$,J,2):D=0 FOR L=1 TO 2 A=ASC(MID$(R$,L,1))
90 A=A-48-SGN(INT(A/65))*7 D=16+D+A*NEXT FOR E:D Z=Z+D S=S+1*NEXT*NEXT
100 IF Z<210494 THEN PRINT"DATA FEHLER !":END
110 DIM N(2005),FN(255),GO(300)
120 DATA D8A5448DE703A5452DE803A000A544A2081863FA9002E645CAD0F699E9038544A54599
122 DATA EA930C8C000E10E253BD3403187D3403A8B2E5039554B9E6039555E8E8E006D0E86020
124 DATA 3878206479A001A9048D2A03A9FA8D2B03B154187156915898D006C655C657C65988B1
126 DATA 547156915898D006C655E657E659CAD0F4CE2B03D0D6CE2A03D0C062038782064
128 DATA 78A001A9048D2A03A9008D2B03B154F156915898D006C655C657C65988B154F15691
130 DATA 58A0308D006C655E657E659CAD0F4CE2B03D0D6CE2A03D0C06203878206478A9048D
132 DATA 2A03A900A2FA9009154C8D032E655AD35039154C8D002E655CAD0EACE2A03D0E36020
134 DATA 5378206478A9004D2A03A000A2FAB1549156C8D004E655E657B1549156C8D004E655E6
136 DATA 57CA10E7CE2A03D0E360203878206478A0008C20038C21038C02203A9048D2A03A9FA8D
138 DATA 2B03B1549156C8D006C655E657E659CAD0F4CE2B03D0D6CE2A03D0C062038782064
140 DATA C8D002E655CE2B03D0D6CE2A03D0C06203878206478AD3503D00160C908900160A904
142 DATA 85E1A00099FA85E2B15485E578D004E655E657B154855FA8E350318665E665FCAD0F8A5
144 DATA 5F915668C0FF1044C655C657A55E9156C8D004E655E657C8D004E655E657C8D00C3C6
146 DATA 1208B60
150 DATA 000514121505070512021AD2B038D3103CE3103100160AD4CE809F48D4CE8291F09C0
152 DATA 814CE8189068E544D002E645AD3403F0102906F0069A000D340300A9FF8D340360B144
154 DATA 8D340360B144CE8291F09C09D4029AD4BE829E3D4BE8A2008EEF038EF103BD100418
156 DATA 80EFA05E1EFA039003EEF103E8D00EEADEF03C9A90009ADF103C948D00160A907F8502A900
158 DATA 8501A9A20E6029F09101C8D0F9CAD0F4A203AD40E82920DF98D027A9DEE81CAD0F0F
160 DATA 42FFA00163D0F0CAD0F0A203AD40E82920DF98D027A98009DEE81CAD0EEA20A0C380
162 DATA 10F0CAD0F0A595F001601890BE8A5448D2003A5458D2103A000A544A2071869FA9002
164 DATA E150A10F69922038544A545992303C8C0C006D0E260D8AD2A03C901F025C902F036C9
166 DATA 30F047A9048D2B03A9008D2C06AD2A03186D2A03A8BD18038544BD1903854560A9018D
168 DATA 2630F038D0303AD21038545AD2003854460A9028D2B03A9018D2C03AD21038545AD20
170 DATA 0054460A9028D2B03A9018D2C03AD25038545AD2043854460A9018D2B038D2C03AD
172 DATA 2A03186D2A03A8BD2A03C508300160C90790194C767F8A8E8AD21038D3603AD24038D
174 DATA 3703AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D
176 DATA 2630F038D0303AD21038545AD2003854460A9028D2B03A9018D2C03AD21038545AD20
178 DATA 03AD21038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D
180 DATA 03AD21038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D3603AD25038D
182 DATA 2630F038D0303AD21038545AD2003854460A9028D2B03A9018D2C03AD21038545AD20
184 DATA 200679AC31002E451E3003D0C05CE2F03D03BCE2C03D00160D8A000A9048D2F03A9FA8D3003A2
186 DATA 2A03C508D0034CE371A000A9048D2F03A9FA8D3003A200BD35038544BD36038545B144
188 DATA 8D340320C07AD34038D41E8200E7A85449D350385459D3603E8E8E004D0D05C8D006EE
190 DATA 9603EE8009CE3003D0C05CE2F03D03BCE2C03D00160D8A000A9048D2F03A9FA8D3003A2
192 DATA 000E7A85449D340320C07AD34038D41E8200E7A85449D3003A2003A545
194 DATA 902103E8E8E008D0D05C8D00CE2103EE2303EE2703CE3003D0BFCE2F03D0B560
196 DATA 9918D2B0304D7A89FF3D4BE8A9003DF203A013A2C9ADF2038D41E8000E7AEEF203CA
198 DATA 0F18610C0508A9018D2B03204D7A89003D4BE8A900F8DE803A001A2FA18AD41E87144
200 DATA 914450138C00FF1003C045B14418E9019144C2002E645200E7AC8D002E645C8D002E6
202 DATA 45CAD0E30EE803100160

```

```

202 DATA8204D7A9A008D43E3A5448D32A3A5458D2C03EE3203D003EE3203A9008D2E03A00098
204 DATA8D2F038D20038D1308A2FFA144E644D002E6450AD0F5CE2E03D0EEA90F8D2D03A2FAD
206 DATA41E8CD2F03F04BEE3003D003EE30038ED2F03B00449FF69018D2E03AD2C038545AD032
208 DATA038544186D2E039003E645186D2E0385449002E645B14418690191449011C644A544C9
210 DATAFFD002C645B1441869019144EE2F03200E7ACAD0A4CE3D03109DA000AD32038544AD2C
212 DATA038545AD30039144C644A544C9FFD002C645AD3003914460D8204D7A200E7BAD2C0318
214 DATA69013DF103A000B1448DE003C8B1448DE903C8B1448DEA03C8B1448DEB03A262A90A8D
216 DATAEF03189007A90A8DEF03A264C8D003E645B1448DE03C8D0002E645B1448DE03A9000D
218 DATAF20318ADE9036DEB039004EEF203186DEB039004EEF203186DE039004EEF203188DF3
220 DATA032903F00E18A1F20329018DF3039003EEF203ADE803186DEA036DEA036DE036DF203
222 DATA0DF203186EF036EF03186EF2036EF30380C0FFD002C64580C0FFD002C645ADF30391
224 DATA4488C0FFD002C645ADF2039144C8D002E645C8D002E645C8D002E645ADEA038DE803AD
226 DATAE038DE903ADE038DEA03ADE038DEB03CD011CEE032000CE103D001604CA47E4C
228 DATAA97E4CAB7EAD20038D3503A9028D2C034C9D7E20387820
230 DATA6478AD3503D00160C90B900160A9048561A000A9FA8562B154855E08D004E655E657B1
232 DATA54355FAE350318265F265E0AD0F8A55E29F0F008A9FF855FA90F855FA55F915688C0FF
234 DATAD004C655C657A55E297F9156C8D004E655E657C8D004E655E657C662D0B3C661D0AB60
300 PRINT"DATENTRANSFER CBM <--> HAAG:";PRINT"
310 PRINT"0200 - BIDIREKTIONALER DATENTRANSFER"
320 PRINT"0200 - AUSGABE MIT OVERLAY";PRINT"0200 - 3-PUNKTE-GLAETTUNG"
330 PRINT"0200 - TESTKURVE UEBERTRAGEN";PRINT"0200 - UEBERTRAGUNGSFEHLERANAL."
340 PRINT"YSE";PRINT"0200 - AVERAGING";PRINT"0200 - BEISPIELKURVEN BERECHNEN"
350 PRINT"0200 - HILFSPROGRAMME IN ASSEMBLER"
360 INPUT"0 ROUTINE: ";M$:IFM$="D"THENPRINTTAB(12)"DATENTRANSFER".GOTO500
370 IFM$="0"THENPRINTTAB(12)"AUSGABE MIT OVERLAY";M=1:GOTO600
380 IFM$="3"THENPRINTTAB(12)"3-PUNKTE-GLAETTUNG".GOTO700
390 IFM$="T"THENPRINTTAB(12)"TESTKURVE UEBERTRAGEN" M=1 GOSUB1000 GOTO850
400 IFM$="F"THENPRINTTAB(12)"UEBERTRAGUNGSFEHLERANALYSE" M=0 GOTO800
410 IFM$="A"THENPRINTTAB(12)"AVERAGING" M=0 GOSUB1000 GOTO900
420 IFM$="B"THENPRINTTAB(12)"BEISPIELKURVEN BERECHNEN" GOTO920
430 IFM$="H"THEN2000
440 GOTO300
500 PRINTTAB(12)"0 = HAAG ---> CBM";PRINTTAB(12)"1 = CBM ---> HAAG"
510 INPUT" MODE: ";M:IFM<0ORM>1THENPRINT"0":GOTO510
520 POKE59459,M*255:INPUT"SPEICHER: ";SP$:LV=0:FORI=1TO7
530 IFSP$=MID$(TB$,I*2-1,2)THENLV=I:I=8:NEXT GOSUB1000 GOTO550
540 NEXT:PRINT"0":GOTO520
550 POKE810,LV:SZ(0)=SZ(0):SYS31791:GOTO360
600 INPUT"SPEICHER: ";SP$:LV=0
610 FORI=1TO8:IFSP$=MID$(0V$,I*5-4,5)THENLV=I I=9:NEXT GOSUB1000 GOTO630
620 NEXT:PRINT"0":GOTO600
630 POKE810,LV:SZ(0)=SZ(0):SYS31869:GOTO360
700 INPUT"SPEICHER: ";SP$:LV=0:FORI=1TO7
710 IFSP$=MID$(TB$,I*2-1,2)THENLV=I:I=8:NEXT GOTO730
720 NEXT:PRINT"0":GOTO700
730 POKE810,LV:SZ(0)=SZ(0):SYS32269 GOTO360
800 GOSUB1000 F%0=F%0:SYS32170 PRINT"GESAMTFEHLER "F%0:IFF%0=0THEN360
810 FORI=1TO255:IFZ(I)=0THENNEXT PRINT:GOTO360
820 PRINT"ABS. ABWEICHUNG ="I":F%(I)"MAL":NEXT:PRINT:GOTO360
850 SYS32055:GOTO360

```

```

900 S%(0)=S%(0):SYS32096:GOTO360
920 REM TESTKURVEN 01:SAEGEZAHN 02:RECHTECK 03:SINUS 04:DECAY
930 Z=3E3 K=0 F=128 L=0 FORI=1TO999 S%(I)=L:L=L+1 IFL=256THENL=0
940 NEXT I=1E3 FORL=1TO5 FORJ=1TO100 S%(I)=0 I=I+1 NEXT FORJ=1TO100 S%(I)=255
950 I=I+1:NEXT NEXT:I=2E3:FORJ=0TO2*STEP/500:S%(I)=F*SIN(J)+F:I=I+1 NEXT
960 FORJ=0TO10*STEP/100:S%(Z)=F*SIN(J)*EXP(K)+F:K=K-1/500:Z=Z+1 NEXT:GOTO360
1000 A$="AUSGABE":IFM=1THENA$="EINLESE"
1010 PRINT:WENN HAEG "A$"BEREIT: 3SPACE " "
1020 GETR$:IFR$="" THEN1020
1030 RETURN
2000 PRINT"ZUHILFSPROGRAMME IN ASSEMBLER:"
2005 PRINT"-----" PRINT"001 - ADDITION"
2010 PRINT"02 - SUBTRAKTION":PRINT"03 - MULTIPLIKATION MIT 2*H"
2020 PRINT"04 - DIVISION DURCH 2*H":PRINT"05 - SPEICHER KOPIEREN"
2030 PRINT"06 - KONSTANTE EINSCHREIBEN":PRINT"07 - MITTELWERT BERECHNEN"
2040 PRINT"08 - RUECKKEHR INS HAUPTPROGRAMM"
2050 GETSP$:IFSP$="" THEN2050
2060 A=VAL(SP$):IFAC10R08THEN2000
2070 ONAGOTO2100,2200,2400,2300,2500,2600,2700,2800
2100 PRINT"ABLAUF A + B -> C0":CE=67:GOSUB3000
2110 S%(0)=S%(0)+SYS300945:GOTO2050
2200 PRINT"ABLAUF A - B -> C0":CE=67:GOSUB3000
2210 S%(0)=S%(0)-SYS30911:GOTO2050
2300 PRINT"ABLAUF A/2*H -> B0":CE=66:INPUT"FAKTOR N ":N:POKE821,N
2310 GOSUB3000 S%(0)=S%(0):SYS31142:GOTO2050
2400 PRINT"ABLAUF A*2*H -> B0":CE=66:INPUT"FAKTOR N ":N:POKE821,N
2410 GOSUB3000 S%(0)=S%(0):SYS32644:GOTO2050
2500 PRINT"ABLAUF A -> B0":CE=66:GOSUB3000
2510 S%(0)=S%(0):SYS31000:GOTO2050
2600 PRINT"ABLAUF A = K, 0=(r=,2550)"
2610 INPUT"KONSTANTE K":K:IFK100R08255THENL610
2620 POKE821,K:CE=65:GOSUB3000:S%(0)=S%(0):SYS30977:GOTO2050
2700 PRINT"ABLAUF K = MITTELWERT VON A0":CE=65:GOSUB3000
2710 S%(0)=S%(0):SYS31066:K=65536+PEEK(800)+255*PEEK(801)+PEEK(802)
2720 PRINT"MITTELWERT K = " INT(K/100)/10:PRINT:GOTO2050
2800 GOTO300
3000 FORI=65TOCE
3010 PRINT"SPEICHER "CHR$(I)" ":INPUTSP$:K=VAL(SP$):IFK10R08THEN3010
3020 POKE800+3+I,K:NEXT I:PRINT:RETURN

```

ANHANG 2

ON-LINE NMR: Programm zur on-line Meßwerterfassung
und Auswertung für die NMR-Spektroskopie

Verzeichnis der Unterprogramme

AD
AD-TEST
AD-SCREEN

DA
OSC-SP
OSC-SP+CONST
OSC-OVERLAY

PLOT-SP
PLOT-CONST
PLOT-TEXT
PLOT-SCALING

CASS-RD
CASS-WR
DISK-RD
DISK-WR

DRAW-EXP
DRAW-SIM
DRAW-XY
DRAW-OVERLAY

MAX-IT
MAX-FIND
MAX-IN

SW
BL
P-IN
CALC
CALC2
SMOOTH
TRANSFER

ON-LINE NMR: Programmbeschreibung

Die Eingabe von Daten erfolgt über einen 12 bit AD-Wandler mit 16 Analogeingängen. Zur Rauschreduktion ist dem Meßsignal (vom NMR-Gerät) ein aktives Filter vorgeschaltet. Der Schrittmotor des NMR-Schreibers wird durch eine konstante Zahl von Pulsen (5680) über die gesamte Schreiberbreite bewegt. Diese Pulse werden gleichzeitig zur Synchronisation der AD-Wandlung und anschließender Datenübernahme in den Commodore-Kleinrechner benutzt. Schnelle Konservierung digitalisierter Spektren ist mittels Diskette möglich.

Die Ausgabe gespeicherter Kurven, experimentell oder berechnet, kann digital mit einem Watanabe Digitalplotter WX 4671 (Auflösung 0,1 mm) erfolgen. Zur analogen Darstellung steht das Signal am Ausgang des 12 bit DA-Wandlers bereit. Für mehr qualitative Zwecke kann ein extern getriggertes Oszilloskop angeschlossen werden. Der Triggerpuls wird dem Anschluß "+Mot." des zweiten Cassettenrecorderinterfaces entnommen und durch bit 4 des VIA 6522, Port B, gesteuert.

Zum Anschluß eines XY-Schreibers ist eine Erweiterung der Hardware notwendig. Die Datenübergabe vom Computer zum DA-Wandler, DA-Wandlung und Schreiberbewegung wird durch einen Pulsgenerator mit einstellbarer Taktzahl synchronisiert. Jeder Rechteckpuls erzeugt eine DA-Wandlung, die nach etwa $100\ \mu\text{s}$ zu einem stabilen Analogwert am Ausgang führt. Die Integration der Pulse ergibt eine Rampe zum Antrieb des XY-Schreibers. Rampenstart und Datenausgabe beginnen mit einem low-Signal an Pin PB3 (bit 3 von Port B des VIA).

Initialisierung

alle Geräte ausgeschaltet, keine Disketten im Floppy-Laufwerk, sämtliche Kabelverbindungen herstellen:

- Rechner mit Peripheriegeräten verbinden
- Anschluß "Mot." des 2. Cassettenrecorderinterfaces zum externen Triggereingang des Oszilloskops führen
- Klinkenstecker in Buchse "Amp. out" an der Rückseite des NMR-Gerätes; BNC-Buchse des gleichen Kabels in Eingang des Vorverstärkers
- Schrittmotorabgriff an Konsole zum Eingang des Pulsformers
- Ausgang des Pulsformers mit Triggereingang des AD/DA-Wandlers verbinden; Schalter am Pulsformer in Stellung "NMR"
- Rampengenerator ausgeschaltet, d.h. "reset"
- Ausgang des AD/DA-Wandlers zum DC-Eingang des Oszilloskops
- Schreibarm des Digitalplotters in Ausgangsstellung
- Vorverstärker, Pulsformer und Rampengenerator einschalten
- Oszilloskop, Rechner, Floppy Disk, Digitalplotter nach jeweils 3 s einschalten
- Einstellungen am AD/DA-Wandler: "AD", "Trig. ext.", "Diff. mode" und "Start", dann einschalten
- Diskette mit Programm "ON-LINE NMR" in Laufwerk 0 einlegen, Datendiskette immer in Laufwerk 1
- Klappen an Floppy Disk schließen, Inhaltsverzeichnis ansehen mit DIRECTORY (CBM8032) bzw. Initialisierung der Floppy mit OPEN15,8,15:PRINT##15,"I0" (CBM3032)
- BASIC-Programm laden mit DLOAD"ON-LINE NMR" und anschließend verifizieren mit VERIFY"ON-LINE NMR",8 (CBM8032) bzw. LOAD"0:ON-LINE NMR",8 (CBM3032)
- BASIC-Programm mit RUN starten

Zunächst wird in Zeile 1 der für BASIC verfügbare RAM-Bereich begrenzt durch POKE53,120:CLR (Pointer neu gesetzt).

Anschließend wird das 2K Maschinenprogramm als sequen-
tielles Datenfile geladen und in den vor Überschrei-
bungen geschützten Speicherbereich (8 pages) abgelegt.
Eventuelle Ladefehler führen zur Anzeige "DATA ERROR !"
auf dem Bildschirm. In diesem Fall ist das BASIC-
Programm erneut mit RUN zu starten. Möglicherweise ist
die Diskette schadhaft.

Hinweis:

Als erste Anweisung nach dem Einschalten des Rechners
muß der Befehl zur RAM-Begrenzung gegeben werden. Dies
geschieht in Zeile 1 des Programms "ON-LINE NMR". Wird
dieses Programm nicht als erstes nach dem Einschalten
des Rechners geladen und gestartet, muß der Befehl
POKE53,120:CLR im "immediate mode" gegeben werden.

Benutzung der Unterprogramme

"AD-TEST": überprüft das einwandfreie Zusammenwirken
aller zur Datenübernahme in den Rechner
notwendigen Peripheriegeräte

Das Ergebnis der AD-Wandlung eines wählbaren Eingangs-
kanals wird fortlaufend auf dem Bildschirm angezeigt.

Hardware-Einstellungen:

NMR-Schreiber im Bereich der Basislinie.

Verstärker Stufe 5, off-set on, 10 Hz und 50 Hz Filter
zugeschaltet. AD-Wandler: AD, trig. int., stop → start.
Mit dem Stufenschalter am Verstärker und dem off-set Reg
Regler den Eingangswert auf etwa 100 einstellen. Dann
das Spektrum manuell abfahren und sicherstellen, daß
keine Maxima abgeschnitten werden (Werte ≤ 4000).
Dazu ggf. die Verstärkung und den off-set neu justieren.

Software: (Zeilen 1000-1020), Assemblerausdruck

Die Darstellung des Kanalinhalt es beginnt unmittelbar
nach der Eingabe des gewünschten Kanals. In den Zellen
1 und 2 wird der USR-Vektor auf die dezimale Anfangs-
adresse 30722 gesetzt. POKE1000,1 bewirkt eine AD-Wandlung

und Anzeige des Ergebnisses bei jedem, hier internen, Takt. Das Maschinenprogramm benutzt zwei ROM-Routinen des BASIC-Interpreters zur Konvertierung des Zahlenformats, s. Assemblerausdruck. In Adresse 30723 erfolgt Fließkomma-Ganzzahl-Konversion des Inhaltes von Fließkommaakku#1 (= Kanalnummer); das Ergebnis der AD-Wandlung wird in 30797 an BASIC übergeben.

Vor dem Ansprechen des AD-Wandlers muß das Interrupt Disable Flag gesetzt werden. Sonst kann eine Unterbrechung des Abfragezyklus durch interruptgesteuerte, zyklische Vorgänge des Betriebssystems auftreten.

Die Datenübertragung wird durch Handshaking-Signale des VIA 6522 synchronisiert. Das Resultat der AD-Wandlung steht dem Rechner im Format MSB (4 bit) + LSB (8 bit) zur Verfügung. Der zur Übernahme notwendige Multiplexer ist in der inneren Architektur des AD-Wandlers bereits enthalten.

"AD-SCREEN":

Das Programm stellt das Eingangssignal vom NMR-Schreiber als waagerechten Balken auf dem Bildschirm des Rechners dar. Durch die Programmierung in Maschinensprache ist diese Anzeige sehr schnell und leistet gute Dienste bei Justierarbeiten (Abgleich auf Maximum etc.) am Vorverstärker. Jede Zeile des Bildschirms kann bis zu 40 Zeichen (CBM3032) bzw. 80 Zeichen (CBM8032) aufnehmen, die jeweils aus einer 8x8 Punktmatrix aufgebaut sind. Demnach beträgt die Auflösung zweier Spannungswerte mindestens 1/320 des Vollausschlages.

Hardware-Einstellungen: wie unter "AD-TEST" beschrieben

Software: (Zeilen 1800-1810), Assemblerausdruck

Die 5 höchstwertigen bits erzeugen den ganzzahligen Anteil des Balkens (31355-31363), der auf 4 bits gerundete Rest dient als Zeiger in eine Tabelle mit den graphischen Zeichen der Feinauflösung (31365-31373).

"AD":

Die AD-gewandelten, binären Meßwerte werden in einen definierten Bereich des Variablenfeldes A%(8000) eingelesen. Die Daten werden ab A%(1) bis A%(Stop-Start+1) gespeichert. Zur Kontrolle druckt der Rechner den belegten Bereich des Feldes nach Ablauf des Programms aus. Die Eingabe "STEP" legt die Anzahl der Takte pro übernommenen Datenpunkt fest. STEP=N bewirkt Erfassen eines Meßwertes bei jedem Nten Puls des NMR-Schrittmotors ($1 \leq N \leq 255$).

Ist der START-Wert > 1 , z.B. Q, so beginnt das Einlesen in das Variablenfeld (immer ab Index 0 bei A%(0)) erst mit dem Qten Datenpunkt. Von 1 bis Q Takten des Schrittmotors werden die Meßwerte vom Rechner ignoriert. Dieses Verfahren erlaubt die gezielte Eingabe von Spektrenauschnitten in den Rechner.

Durch Betätigen einer Taste kann der Einlesevorgang abgebrochen werden. Der Index I des zuletzt übernommenen Meßwerts A%(I) wird mitgeteilt.

Beispiel:

START = 1000, STOP = 3000, STEP = 2

Nach dem 1000. Datenpunkt (1000. Triggerpuls) werden bei jedem 2. Taktimpuls insgesamt 2000 Meßwerte übernommen und im Feld A%(0) bis A%(1999) gespeichert.

Hardware-Einstellungen:

Zunächst Verstärkung und off-set abgleichen, wie unter "AD-TEST" beschrieben. Dann AD-Wandler in "ext. trig."-Bereitschaft bringen.

Software: (Zeilen 1100-1130), Assemblerausdruck

Maschinenprogramm identisch "AD-TEST" und dort kommentiert.

"DA":

Ausgabe digital gespeicherter Meßkurven mit Hilfe des 12 bit DA-Wandlers und analog aufnehmender Peripheriegeräte. Begonnen wird beim Index "START" mit der Schrittweite "STEP" bis zum Index "STOP". Die Grenzfrequenz der

Ausgabe ist durch die BASIC-Schleife in Zeile 1210 limitiert und liegt bei etwa 150 Hz. Dieses Programm ist daher für die Darstellung von Kurven auf dem Oszilloskop zu langsam. Zu diesem Zweck wurden gesonderte Programme auf Maschinenebene erstellt. Dagegen ist das "DA"-Programm gut geeignet, berechnete oder experimentelle Kurven mit einem XY-Schreiber darzustellen.

Hardware-Einstellungen:

Triggereingang des DA-Wandlers mit BNC-Buchse 'out' des Pulsformers verbinden. Ausgang des DA-Wandlers mit Y-Eingang des Schreibers verbinden. Schalterstellungen 'DA' und 'trig. ext.' am DA-Wandler.

Einstellung 'Gen. Takt' am Pulsformer, Geschwindigkeit zwischen 2 und 50 Punkten pro Sekunde wählbar.

Rampengenerator in Stellung reset, BNC-Buchse 'out' mit X-Eingang des Schreibers verbinden, Schalter 'Gen.-Trig.' in Stellung 'ext. Trigger'.

Beginn der Datenausgabe mit parallel erzeugter Rampe nach Drücken der SPACE-Taste (Anzeige auf dem Bildschirm START RAMP WITH 'SPACE'). Drücken der Taste 'S' führt zum vorzeitigen Abbruch. Nach erfolgter Ausgabe die Schreibfeder abheben und den Rampengenerator auf 'reset' umschalten.

Software: (1200-1250), Assemblerausdruck

Der Vektor der USR-Funktion wird in Zeile 1200 auf die Speicherzelle 30800 gesetzt. Konvertierung des Fließkommaakkus #1 von "floating point" nach "integer" geschieht durch eine ROM-Routine. Das Zeitverhalten und die Polarität der Steuersignale entsprechen den Anforderungen der Datenblätter des DA-Wandlers.

"OSC-SP":

Darstellung eines gespeicherten Spektrums bzw. beliebiger Ausschnitte des Variablenfeldes A%(8000) auf dem Oszilloskopschirm. Mit einer Schrittweite "STEP" wird der Bereich

zwischen "START" und "STOP" DA-gewandelt und zyklisch sichtbar gemacht. Z.B. führt "START = 500, STOP = 1500, STEP = 2" zur Ausgabe jedes zweiten Datenpunktes ab A%(500). Abbruch mit Taste "←" (CBM8032) bzw. "RVS" (CBM3032).

Hardware-Einstellungen:

DA-Wandler 'DA', 'trig. int.', 'start'.

Oszilloskop 'trig. ext.', Triggereingang mit Anschluß '+Mot.' des 2. Cassettenrecorderinterfaces verbinden.

Software: (Zeilen 3100-3110), Assemblerausdruck
Kontinuierliche Ausgabe des durch die Zähler 1003, 1004 festgelegten Bereiches; der BASIC-Interpreter wird durch die Leerzuweisung A%(SA)=A%(SA) veranlaßt, den Variablenpointer in Adresse 68 und 69 auf den Startwert A%(SA) zu setzen. Flimmerfreies Bild durch externe Triggierung mittels PB4 und Interruptverbot bis zum Abbruch des Programms.

"OSC-SP+CONST":

Oszilloskopdarstellung eines gespeicherten Spektrums analog dem Programm "OSC-SP". Zusätzlich wird der Kurve eine wählbare Konstante (0-4095) überlagert.

Mit Hilfe dieses Programms kann man visuell die Werte von Basislinien und Maxima feststellen. Diese werden dann als Parameter (Faktor vor der Funktion) für die Simulation von NMR-Spektren eingesetzt.

Beim Betätigen der Tasten "3" bzw. "6" bewegt sich die Konstante langsam bzw. schnell nach oben, bei "9" bzw. ":" wandert die Konstante nach unten. Abbruch erfolgt mit der "←"-Taste. Der Endwert der überlagerten Konstanten wird ausgedruckt.

Die entsprechenden Tasten beim CBM3032 sind "[", "SPACE", "<", ":" und "RVS".

Hardware-Einstellungen: wie bei "OSC-SP" beschrieben

Software: (Zeilen 3900-3930), Assemblerausdruck
Entsprechend dem Ergebnis der Tastaturabfrage wird bei laufendem Programm der Wert der Konstanten verändert.

Speicherzelle 59410 (PIA 6520) enthält, auch bei Interruptverbot, Informationen über eine Zeile der Tastaturmatrix (8 Zeichen) und kann somit als Weiche zum Anspringen der mathematischen Routinen (32037-32150) dienen. Der 12 bit Bereich des AD/DA-Wandlers wird bei den Additionen und Subtraktionen nicht verlassen.

"OSC-OVERLAY":

Zwei wählbare Bereiche des Variablenfeldes A%(8000) werden auf dem Oszillographenschirm überlagert.

Im Bereich 1, "sim." genannt, gelangt jeder Punkt zwischen "START"- und "STOP"-Index zur Darstellung. Dagegen kann die Schrittweite "STEP" im Bereich 2, "exp." genannt, frei gewählt werden. Abbruch mit der Taste " $\leftarrow$ " (CBM8032) bzw. "RVS" (CBM3032).

Hardware-Einstellungen: wie bei "OSC-SP" beschrieben

Software: (Zeilen 4500-4530), Assemblerausdruck
Verwendet werden zwei Pointersätze und ein variabler off-set zur Berechnung der aktuellen Ausgabeadresse.

"PLOT-SP":

Ausgabe eines frei wählbaren Bereiches, A%(START) bis A%(STOP), mit dem Watanabe Digitalplotter WX 4671.

Die Schrittweite wird durch "STEP" festgelegt.

Z.B. werden nach der Eingabe "START = 2000, STOP = 5000, STEP = 3" 1000 Datenpunkte ab dem Index 2000 ausgegeben.

Die Nulllinie liegt 1 cm über der mechanischen Nulllinie des Plotters. Durch die Eingabe "OFF-SET [CM]" kann das Spektrum in positiver Y-Richtung beliebig verschoben werden. Nachträgliche Spreizung erlaubt die Anweisung "OFF-SET FACTOR". Bei einem off-set Faktor > 1 wird das Spektrum gedehnt, bei einem off-set Faktor < 1 erfolgt Stauchung. Falls der off-set Faktor $\neq 1$ ist, werden die Daten vor der Spektrenaussgabe mit diesem Faktor multipliziert (Zeile 3020) und im Anschluß wieder dividiert (Zeile 3060).

Maximal 3300 Punkte können über eine Breite von 33 cm

ausgegeben werden, entsprechend der Auflösung von 0,1 mm in X- und Y-Richtung. Sollen Spektren immer über den gleichen Bereich von 33 cm ausgegeben werden, muß die Punktzahl ein ganzzahliges Vielfaches von 33 sein. Andernfalls kann die Schreibbreite um + 2 cm von 33 cm abweichen. Punkte oberhalb des Maximalwertes von 2560 in Y-Richtung werden als obere Randbegrenzung gezeichnet.

Software: (Zeilen 3000-3060), Assemblerprogramm
Der Transfer des gesamten Datenfeldes vom Rechner zum mikroprozessorgesteuerten Plotter erfolgt mit einem Maschinenprogramm. Das Plotten einer Kurve mit 1000 Punkten dauert dadurch etwa 25 s im Gegensatz zu ca. 9 Minuten bei einer Plottersteuerung in BASIC.
Initialisierung des Plotters, Wandlung der 16 bit binären Daten in ASCII-Digits mit Vornullenunterdrückung und byteweise Ausgabe im Handshaking-Verfahren werden als Unterprogramme vom Assemblerprogramm aufgerufen.

"PLOT-CONST":

Der Plotter zeichnet eine Parallele zur X-Achse.
Der zulässige Wert ("CONSTANT") beträgt 0-2460.
Mit diesem Programm kann die Lage von Basislinien und Maxima in experimentellen Spektren ermittelt bzw. überprüft werden. Beachtet werden muß, daß der Zahlenbereich des AD-Wandlers 0-4095 beträgt, der Plotter jedoch nur Werte von 0-2460 darstellen kann (im Programm). Der entsprechende Umrechnungsfaktor beträgt $2460/4095 = 0,600$.

Software: (Zeilen 4300-4310, 4000, 4200-4210)
Die Befehlssyntax des Plotters wird in einem String abgelegt und byteweise der ASCII-Code jedes Elements übertragen.

"PLOT-SCALING":

Dieses Programm multipliziert die gewählten Werte des Feldes A%(8000) mit dem Reduktionsfaktor 2460/4095 (s. Anmerkung zum Zahlenbereich des Plotters in "PLOT-CONST"). Die reduzierten Werte für das experimentelle

Maximum (BASIC-Variable XE) und die Basislinie (BASIC-Variable BL) werden ausgedruckt, jedoch nicht in den entsprechenden BASIC-Variablen gespeichert.

"PLOT-TEXT":

Beschriften von Plotterkurven und Zeichnen der Nulllinie. Textausgabe (COMMENT "?") mit RETURN abschließen, Leerzeile mit "←" und RETURN erzeugen. Programm beenden mit "END" und RETURN.

Software: (Zeilen 4000-4050, 4200-4210)

Siehe Anmerkungen unter "PLOT-CONST".

"BL":

Eingabe des Basislinienwertes, erhalten z.B. mit dem Programm "OSC-SP+CONST" oder "PLOT-CONST".

"MAX-IN":

Eingabe der Höhe des experimentellen Maximums und des Omegawertes. Nach Programmstart mit RUN wird zunächst 4000 bzw. 0 eingesetzt.

"TRANSFER":

Verschiebung von Speicherblöcken im Variablenfeld A%(9000). Der Sender- und Empfängerbereich dürfen sich nicht überschneiden.

Die Eingabe "FROM: START = 1, STOP = 7000, STEP = 10

TO: START = 7001"

bewirkt z.B. eine Reduktion des Datenfeldes A%(1)-A%(7000) um den Faktor 10 und Abspeicherung in A%(7001)-A%(7700).

"SW":

Eingabe der am NMR-Gerät eingestellten Sweepbreite (Omega).

"SMOOTH":

Im Fall von Spektren mit höherem Rauschpegel kann nach der Digitalisierung und Speicherung eine Glättung erfolgen gemäß

$$\overline{Y}_i = \frac{1}{4} (Y_{i-1} + 2Y_i + Y_{i+1})$$

Betroffen davon ist nur der durch "START" und "STOP" vorgegebene Bereich des Feldes A%(8000).

Software: (Zeile 3300), Assemblerausdruck
Die hohe Glättungsrate von 4000 Punkten pro Sekunde wird durch ein Maschinenprogramm erreicht, welches die kurzen Zykluszeiten von "zero page" Operationen ausnutzt.

"MAX-FIND":

Der Maximalwert in einem vorgegebenen Bereich des Feldes A%(8000) wird in der BASIC-Variablen XE abgespeichert. Siehe auch Zeile 44 : "EXP. MAX. PEAK VALUE".

"CASS-WR":

Ein Ausschnitt des Variablenfeldes A%(8000) kann mit Hilfe des Cassettenrecorders #1 konserviert werden. Das Datenfeld wird mit einem Filenamen (max. 16 Zeichen) versehen, um es bei einem späteren Wiedereinladen gezielt aufrufen zu können (Eingabe "FILENAME"). Alle Werte zwischen "START" und "STOP" werden mit einer Schrittweite "STEP" auf das Band geschrieben.

"CASS-RD":

Einlesen von Daten mittels der Datasette #1.
Es wird nur das durch den Filenamen (Eingabe "FILENAME") charakterisierte Datenfeld eingelesen. Abspeicherung der Werte erfolgt in das Variablenfeld A%(8000) ab dem Index "START". Der dadurch belegte Bereich des Feldes wird mitgeteilt: "FILE STORED IN A%(Start) TO A%(Stop)".

"DISK-WR":

Ein Ausschnitt des Variablenfeldes A%(8000) wird auf eine Diskette im Laufwerk 1 der Floppy Disk gespeichert. Das Datenfeld wird mit einem Filenamen (max. 16 Zeichen) versehen, um es bei einem späteren Wiedereinladen gezielt aufrufen zu können (Eingabe "FILENAME"). Alle Werte zwischen "START" und "STOP" werden mit einer Schrittweite "STEP" auf die Diskette geschrieben.

"DISK-RD":

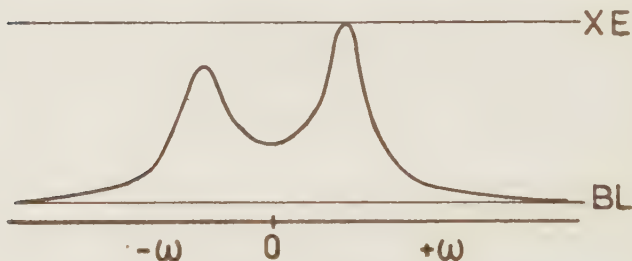
Auf Diskette geschriebene Spektren werden von der Floppy Disk, Laufwerk 1, in den Hauptspeicher des Rechners übernommen. Es wird nur das durch den Filenamen (Eingabe "FILENAME") gekennzeichnete Datenfeld eingelesen.

Abspeicherung der Werte erfolgt in das Variablenfeld A%(8000) ab dem Index "START". Der dadurch belegte Bereich des Feldes wird mitgeteilt: "FILE STORED IN A%(Start) TO A%(Stop)".

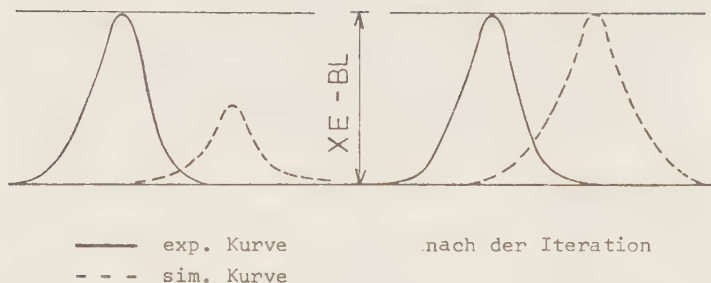
"MAX-IT":

Das Maximum der zu simulierenden Kurve wird durch Intervallschachtelung ermittelt.

Einzugeben ist vor der Maximumsiteration die Höhe des experimentellen Maximums (XE) und der Basislinie (BL).



Die Intensität berechneter Spektren ergibt sich als $I(\omega) = c \cdot f(\omega)$. Die Konstante c muß so gewählt werden, daß die Maxima des experimentellen und des simulierten Spektrums gleich hoch sind. Folglich erhält die Konstante nach der Iteration den Wert $c = \frac{XE-BL}{f(\omega)_{\max}}$ zugewiesen.



"MAX. ITERATION: START = ": ungefähren Omega-Wert in der Nähe des Maximums angeben

"INTERVAL FACTOR = 1":

Beim 2-Spin Fall Beginn der Iteration in Delta/32-Schritten, die Breite des letzten Intervalls beträgt Delta/32768.

Bei einem Intervallfaktor von 0,1 beginnt die Maximumsiteration in Delta/320-Schritten und endet mit Delta/327680.

Sind die chemischen Verschiebungen zwischen den zwei Signalen sehr groß, ist ein Intervallfaktor kleiner als 1 zu wählen.

Für den im Programm explizit enthaltenen 2-Spin Fall gilt, daß der Molenbruch p_A und die Lebensdauer τ_A zu positiven ω -Werten gehören. Dies ist bei der Wahl des Omega-Startwertes zu beachten.

Beim N-Spin Fall wird statt der Verschiebung 'Delta', die nur für den 2-Spin Fall Bedeutung besitzt, als entsprechende Konstante ein Zehntel der Sweepbreite eingesetzt.

"DRAW-EXP":

Zeichnen der experimentellen Kurve auf dem Bildschirm des Rechners, Symbol "●". Durch die Eingabe "START, STOP, STEP" wird ein Bereich des Feldes A%(8000) ausgewählt.

Die Bildschirmauflösung beträgt 2,6 % (1/38) beim CBM3032 bzw. 1,3 % (1/78) beim CBM8032.

Die Einheit des off-set ist eine Zeichenlänge; beim CBM3032 enthält eine Bildschirmzeile 40 Zeichen, beim CBM8032 sind es 80 Zeichen. Der off-set Faktor erlaubt, das Spektrum in Y-Richtung zu spreizen.

"DRAW-SIM":

Entspricht "DRAW-EXP", jedoch Symbol "O".

"DRAW-OVERLAY":

Überlagerung von experimentellem (●) und simuliertem (O) Spektrum auf dem Bildschirm des Rechners.

Durch die Eingabe "EXP.: START, STOP, STEP" wird der experimentelle Bereich ausgesucht. Das simulierte Spektrum wird ab dem Index "SIM. START" mit einer Schrittweite "STEP" in das gleiche Diagramm gezeichnet.

Fallen innerhalb der Auflösungsgrenzen (s. "DRAW-EXP") zwei Punkte zusammen, dann erhält der experimentelle Wert Priorität. Bezüglich off-set s. "DRAW-EXP".

"DRAW-XY":

Zeichnen eines Ausschnittes des Variablenfeldes A%(8000), charakterisiert durch die Eingabe "INDEX: START, STOP, STEP". Unter Ausnutzung der graphischen Zeichen läßt sich die Zahl der ansprechbaren Einzelpunkte von 1000 auf 4000 (CBM3032) bzw. von 2000 auf 8000 (CBM8032) erhöhen.

Da Lösungen in BASIC zu langsam und speicherintensiv sind, verwendet die Zeichenroutine ein Maschinenprogramm, welches zum Setzen eines Punktes etwa 1 ms benötigt. In Zeile 350 des Hauptprogramms erfolgt Anpassung des Assemblerprogramms an den Rechnertyp.

Software: (Zeilen 3800-3830), Assemblerprogramm

Die linke untere Bildschirmecke ist als Ursprung definiert. Der Wertebereich beträgt $0 \leq Y \leq 49$ und $0 \leq X \leq 79$ (CBM3032) bzw. $0 \leq X \leq 159$ (CBM8032).

Das Assemblerprogramm berechnet zunächst die Adresse des Punktes im Bildschirm-RAM aus den X,Y-Koordinaten. Das zu setzende bit (0-3) der Bildpunktmatrix steht in Zusammenhang mit den gerade/ungerade Eigenschaften der X,Y-Werte. Nach erfolgter Synthese des neuen Zeichens wird dieses in den Bildschirmspeicher geschrieben.

"P-IN":

Eingabe neuer Parameter, die bisherigen Größen erscheinen in Klammern.

2-Spin Fall

Tau A: Verweildauer im Zustand A
 $\Delta/2 \Rightarrow \Delta/2$: chemische Verschiebung
 T_{2A}, T_{2B} : natürliche Relaxationszeiten gemäß $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi \cdot T_2$
 p_A : Molenbruch

Die Größen $p_B = 1-p_A$ und $\tau_B = \tau_A p_B/p_A$ werden berechnet.

N-Spin Fall ($N > 2$)

Zu jeder chemischen Verschiebung ω_0 werden die Parameter $1/T_2$ (T_2 : natürliche Relaxationszeit), $1/\tau$ (monomolekulare Geschwindigkeitskonstante) und p (Molenbruch) eingegeben. Die bisherigen Größen erscheinen in Klammern. Soll dieser Wert beibehalten werden, dann anstelle einer numerischen Eingabe die Taste "←" und RETURN drücken.

Die Werte p_n und $1/\tau_n$ lassen sich berechnen gemäß:

$$p_n = 1 - (p_1 + p_2 + \dots + p_{n-1})$$

$$1/\tau_n = \frac{1-p_n}{p_n \cdot (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{n-1})}$$

Die Matrixelemente werden im Anschluß gebildet, wobei die Beziehungen $a_{n-1,n} = -a_{n,n-1}$ und $a_{n-1,n-1} = a_{n,n}$ den Besetzungsformalismus vereinfachen.

"CALC":

Berechnung und Speicherung von NMR-Spektren mit N chemischen Verschiebungen ohne Kopplungen.

Für jeden neuen Parametersatz ist zunächst die Maximaanpassung mit "MAX-IT" durchzuführen.

Der Simulation liegt im 2-Spin Fall der explizite Ausdruck zugrunde (Zeilen 5000-5040), im N-Spin Fall erfolgt die Lösung der 2N linearen Gleichungen durch Transformation der Matrizengleichung in diagonale Form mit Hilfe des Gauss-Jordan Algorithmus (Zeilen 5100-5230).

Die Intensität berechnet sich aus den v-Komponenten der komplexen Magnetisierung: $G = -(\mu_{vA} + \mu_{vB} + \mu_{vC} + \dots)$

Einzugeben ist der Omegabereich, in dem simuliert werden soll ("OMEGA: START, STOP, STEP").

Die berechnete Kurve wird ab dem Index "A%(I): I-START" gespeichert.

Das Programm benutzt zwei 2-dimensionale Felder, A(n,n+1) und B(n,n+1), welche die Matricelemente enthalten. Das Rechenfeld A(n,n+1) ändert sich durch Elementvertauschungen während des Rechenganges und muß vor jeder Berechnung dem Speicherfeld B(n,n+1) gleichgesetzt werden (Zeile 5200).

"CALC2":

Berechnung und Speicherung von NMR-Spektren mit N chemischen Verschiebungen ohne Kopplungen.

Zum Rechengang s. "CALC", jedoch benötigt dieses Programm im Gegensatz zu "CALC" keine vorherige Maximaanpassung. Einzugeben ist der Omegabereich, in dem simuliert werden soll ("OMEGA: START, STOP, STEP").

Die dadurch festgelegte Punktzahl darf maximal 661 betragen. Die berechnete Kurve wird zunächst im Feld Y(660) gespeichert und anschließend das Maximum (BASIC-Variable M) bestimmt. Mit diesem Wert M, den

Konstanten XE (Höhe des experimentellen Maximums) sowie BL (Höhe der Basislinie über der nominellen Nulllinie, s. Erläuterungen zu "MAX-IT") können die meist sehr kleinen Fließkomma-Werte Y(I) in Integer-Werte des Feldes A%(8000) umgerechnet werden. Die Umformatierung der berechneten Kurve Y(I) erfolgt gemäß

$$A\%(I) = \frac{Y(I)}{M} (XE-BL) + BL$$

Die Übertragung in das Feld A%(8000) beginnt ab dem Startindex "A%(I): I-START".

Der Vorteil des Programms "CALC2" gegenüber "CALC" liegt in der Einsparung der Rechenzeit für die Maximumsiteration mit "MAX-IT".

Der Nachteil besteht in einer eventuell zu groben Bestimmung des Maximums und damit ungenauer Maximaanpassung. Bei wenigen Punkten, d.h. großem Abstand der einzelnen Omega-Werte ("STEP"), bei sehr großen Sweepbreiten ("SW"), oder bei sehr scharfen Signalen kann durch die beschränkte ω -Auflösung (maximal 1/661 des gesamten Rechenbereichs) das Maximum nicht exakt genug angenähert sein. Dann ist die Anpassung des Skalenfaktors mit "MAX-IT" und Berechnung mit dem Programm "CALC" vorzuziehen.

Allgemeine Hinweise

Das Programm "ON-LINE NMR" ist für Systeme mit bis zu 6 ungekoppelten Spins ausgelegt, ohne daß Speicherplatzprobleme auftreten. Bei höheren Spinsystemen sind weitere 3,3 KByte RAM bei Entfernung der DIMY(660)-Anweisung in Zeile 320 und damit Verzicht auf das Programm "CALC2" zugänglich. Verkleinerung des Feldes A%(8000) ergibt weitere 2 KByte RAM pro 1000 Punkte.

Bei Eingabefehlern "RETURN, GOT0500, RETURN" und erneute Programmanwahl. Starten des BASIC-Programms mit RUN10 überspringt die Laderoutine des Maschinenprogramms.

ON-LINE NMR-SPECTROSCOPY

```

1 POKES3,120:CLR:OPEN15.8,15,"I0":OPEN3.8,3,"00":NMR-RSS,JE,R"
2 INPUT#3,SA,SE,S:FORI=SATOSE:INPUT#3,AW:POKEI,AW:Z=Z+AW:NEXT CLOSE3
3 CLOSE15:IFZ<>STHENPRINT"DATA ERROR!":END
10 T1=0:A2=0:T2=0 B2=0 W=0:X=0:V=1:RA=.5:RE=78:YE=4E3:SW=1E4 GOTO300
30 PRINTTAB(11)"START:":TAB(22)"STOP:":TAB(33)"STEP:":PRINTB$:
31 INPUT" ":SA:PRINTTAB(20)"I", INPUTSE:PRINTTAB(31)"I", INPUTDW:RETURN
33 INPUT"FILENAME ":A$:PRINT"PREPARATIONS DONE? PRESS /S"
34 GETR$:IFR$<>"S"THEN34
35 RETURN
37 PRINT("<OF>")TAB(18)::INPUT"OFF-SET = ":OF
38 PRINT("<FK>")TAB(11)::INPUT"OFF-SET FACTOR = ":FK:RETURN
40 PRINTTAB(11)"START:":TAB(22)"STOP:":INPUT"INDEX ":SA:PRINTTAB(20)"I":
41 INPUTSE:ZH=SE-SA+1:IFZK0THEN40
42 RETURN
44 PRINT("<XE>")TAB(9)::INPUT"EXP. MAX.: PEAK VALUE = ":XE
45 PRINT("<XX>")TAB(25)::INPUT"OMEGA = ":XX:RETURN
46 PRINT("<BL>")TAB(22)::INPUT"BASELINE = ":BL:RETURN
47 PRINT("<SW>") ":INPUT"SWEEP WIDTH (OMEGA) = ":SW:RETURN
300 DIMAX(8000):Y(660):INPUT"NUMBER OF CHEMICAL SHIFTS = ":WA:WE=2*WA
310 IFWA>2THENDIMP(WA),T(WA),S(WA),R(WA),A(WE,WE+1),B(WE,WE+1)
320 INPUT"WHICH MAKE: '3032' OR '8032' ":P$:IFP$="8032"THEN350
330 I=30724:POKEI,154:POKEI+1,208:I=30798:POKEI,109:POKEI+1,210
340 I=30802:POKEI,154:POKEI+1,208:RE=SE:GOTO400
350 POKE32381,80:POKE32395,135:POKE32403,128:POKE32472,160:POKE32503,150
400 PRINT"J ##### ON-LINE NMR #####M"
500 INPUT"PROGRAM ":P$
510 IFP$="AD-TEST"THEN1000
520 IFP$="AD"THEN1100
530 IFP$="DA"THEN1200
540 IFP$="CASS-WR"THEN1300
550 IFP$="CASS-RD"THEN1400
560 IFP$="DISK-WR"THEN1500
570 IFP$="DISK-RD"THEN1600
580 IFP$="P-IN"THEN1700
590 IFP$="AD-SCREEN"THEN1800
600 IFP$="MAX-IT"THEN2000
610 IFP$="CALC"THEN2500
620 IFP$="DRAW-SIM"THENAS="0" GOTO3400
630 IFP$="PLOT-SP"THEN3000
640 IFP$="OSC-SP"THEN3100
650 IFP$="MAX-FIND"THEN3200
660 IFP$="SMOOTH"THENGO30840:GOTO3300
670 IFP$="DRAW-EXP"THENAS="0":GOTO3400
680 IFP$="TRANSFER"THEN3500
690 IFP$="MAX-IN"THENGO30844:GOTO500
700 IFP$="PLOT-CONST"THEN4300

```

```

710 IFF$="PLOT-SCALING"THENB$="INDEX"  " :GOTO3700
720 IFF$="PLOT-TEXT"THEN4010
730 IFF$="DRAW-XY"THEN3800
740 IFF$="OSC-SP+CONST"THEN3900
750 IFF$="OSC-OVERLAY"THEN4500
760 IFF$="BL"THENGOSUB46:GOTO500
770 IFF$="DRAW-OVERLAY"THEN3600
780 IFF$="SW"THENGOSUB47:GOTO500
790 IFF$="CALC2"THEN4900
800 GOTO400
1000 POKE1,2:POKE2,120:POKE1000,1:INPUT"CHANNEL ":NR:IFNR<0ORNR>15THEN1000
1010 PRINTTAB(18)"VALUE: "USR(NR)"|| " :GETR$:IFR$=""THEN1010
1020 GOTO500
1100 POKE1,2:POKE2,120:INPUT"CHANNEL ":NR:B$="(INDEX) ":GOSUB30:POKE1000,DW
1110 IFSR>1THENPOKE1000,1:FORI=2TOSA:V9=USR NR:NEXT:POKE1000,DW
1120 FORI=0TOSA:SA:AK(I)=USR(NR) :GETR$:IFR$=""THENNEXT:GOSUB1140:GOTO500
1130 PRINT"BREAK AT INDEX "I:I=1E5:NEXT:GOSUB1140:GOTO500
1140 PRINT"SPECTRAL WIDTH: OMEGA/DATUM " :INT(100*SW/5600)/100:RETURN
1200 K=59456:POKEK,247:POKE1,30:POKE2,120:B$="INDEX"  " :GOSUB30
1210 PRINT"START XY-RECORDER WITH "K"GOSUB34:POKEK,255
1220 FORI=SATOSESTEPDW:V9=USR(AK(I)):GETR$:IFR$=""THENNEXT:POKEK,247:GOTO500
1230 POKEK,247:PRINT"BREAK AT INDEX "I:I=1E5:NEXT:GOTO500
1300 B$="INDEX"  " :GOSUB30:GOSUB33:OPEN1,1,1,AS:PRINT#1,SA:PRINT#1,BE
1310 PRINT#1,DW:FORI=SATOSESTEPDW:PRINT#1,AK(I):NEXT:CLOSE1:GOTO500
1400 INPUT"  START " :Z:N=Z:GOSUB33:OPEN1,1,0,AS:INPUT#1,SA:INPUT#1,BE
1410 INPUT#1,DW:FORI=SATOSESTEPDW:INPUT#1,AK(N) :N=N+1:NEXT:CLOSE1
1420 PRINT"FILE STORED IN AK("Z") TO AK("N-1")":GOTO500
1500 B$="INDEX"  " :GOSUB30:GOSUB33:OPEN15,8,15,"I1"
1510 OPEN3,8,3,"@1 " :A$+" :S,W" :PRINT#3,SA,CHR$(13):SE:CHR$(13):DW:CHR$(13)
1520 FORI=SATOSESTEPDW:PRINT#3,AK(I),CHR$(13):NEXT:CLOSE3:CLOSE15:GOTO500
1600 INPUT"  START " :Z:N=Z:GOSUB33:OPEN15,8,15,"I1" :OPEN5,8,5,"@1 " :A$+" :S,P"
1610 INPUT#5,SA,SE,DW:FORI=SATOSESTEPDW:INPUT#5,AK(N) :N=N+1:NEXT
1620 CLOSE5:CLOSE15:PRINT"FILE STORED IN AK("Z") TO AK("N-1")":GOTO500
1700 IFWA>2THEN4600
1710 PRINT("T1")TAB(20):INPUT"TRA A = ":T1
1720 PRINT("P1")TAB(23):INPUT"PA = ":P1
1730 PRINT("W")TAB(18):INPUT"DELTA/2 = ":W
1740 PRINT("A2")TAB(22):INPUT"TA = ":A2
1750 PRINT("B2")TAB(22):INPUT"TB = ":B2:GOSUB1900:GOTO500
1800 PRINT"J":INPUT"CHANNEL ":NR:POKE1005,NR
1810 PRINT"0 2047 4095":SYS31250:PRINT:GOTO500
1900 T2=T1/P1*(1-P1):RETURN
2000 INPUT"MAX. ITERATION START = ":X7:T2=W:IFWA>2THENW=SW/10
2010 INPUT"  INTERVAL FACTOR = ":MF
2100 XM=XX:V=1:X=X7:GOSUB5000:V8=Y:W=M*MF/16:WHENX=X+1:GOSUB5000:V7=V
2110 X=V9:IFV7<V8THENM=M
2120 FORZ=4TO12:M=-M:M=SGN(M)*W*MF/(2*Z)
2130 V7=V8:X=X+M:GOSUB5000:V3=V
2140 IFV8<V7THEN2160
2150 GOTO2130
2160 NEXT:IFV8<V7THENX=X-M:V8=V7
2170 X7=X:IFF$="MAX-IT"THENPRINT"  SIM. MAXIMUM OMEGA = "INT(1E3*X+RA)/1E3
2180 W=(XE-BL)/V8:DF=ABS(XM-X7):IF(XM+DF-X7)>.1THENDF=-DF
2190 XM=XM+DF:W=T9:GOTO500

```

```

2500 B$="OMEGA  ":GOSUB30:INPUT"ARZ(I): I-START = ":Z:V9=Z
2510 FORX=SATOSESTEPDW:GOSUB5000:ARZ(Z)=Y+BL:Z=Z+1:NEXT
2520 PRINT"SIM. CURVE STORED IN ARZ("V9") TO ARZ("Z-1")":GOTO500
2800 Z=OF+RA+(RE-1)*Z/XE*FK:IFZ<=RATHENPRINTR$:RETURN
2810 IFZ>RATHENPRINTTAB(RE):R$:RETURN
2820 PRINTTAB(Z):R$:RETURN
3000 B$="INDEX  ":GOSUB30:ZH=INT((SE-SA+1)/DW):IFZH<0THEN3000
3010 INPUT" OFF-SET [CM] = ":OF:INPUT"OFF-SET FACTOR = ":FK
3020 IFFK<1THENFORI=SATOSESTEPDW:ARZ(I)=ARZ(I)*FK:NEXT
3030 OF=OF*100+100:POKE1004,INT(OF/256):POKE1005,OFAND255
3040 POKE1000,INT(ZH/255):POKE1001,ZHAND255:POKE1002,INT(3300/ZH)
3050 POKE1003,2*DW-1:ARZ(SA)=ARZ(SA):SYS30894:IFFK=1THEN500
3060 FORI=SATOSESTEPDW:ARZ(I)=ARZ(I)/FK:NEXT:GOTO500
3100 B$="INDEX  ":GOSUB30:S=(SE-SA)/DW:POKE1002,2*DW-1
3110 POKE1003,INT(S/256)+1:POKE1004,SAND255:ARZ(SA)=ARZ(SA):SYS31142:GOTO500
3200 GOSUB40:XE=0:FORI=SATOSE:IFARZ(I)>XETHENXI=I:XE=ARZ(I)
3210 NEXT:PRINT"EXP. MAXIMUM  INDEX "XI:PRINTTAB(15)VALUE "XE:GOTO500
3300 POKE1000,INT(ZH/255):POKE1001,ZHAND255+2:ARZ(SA)=ARZ(SA):SYS31385:GOTO500
3400 GOSUB37:B$="INDEX  ":PRINT:GOSUB30:R$="Q Q"
3410 FORI=SATOSESTEPDW:Z=ARZ(I):GOSUB2800:Z=ARZ(I):R$="Q Q"
3500 PRINT:B$=" FROM: ":GOSUB30:INPUT" TO: ":V7:FORI=SATOSESTEPDW
3510 ARZ(V7)=ARZ(I):V7=V7+1:NEXT:PRINTTAB(21)"T"V7-1:GOTO500
3600 B$=" EXP. ":GOSUB30:PRINTTAB(11)"N"START:"TAB(33)"STEP."
3610 INPUT" SIM. ":V7:PRINTTAB(31)"T":INPUTV8:GOSUB37:FORI=SATOSESTEPDW
3620 Z=ARZ(V7):R$="Q" R$="Q Q":GOSUB2800:Z=ARZ(I):R$="Q Q" R$="Q Q"
3630 GOSUB2800:V7=V7+V8:NEXT:GOTO500
3700 GOSUB30:V9=2460+4095:FORI=SATOSESTEPDW:ARZ(I)=ARZ(I)*V9:NEXT
3710 PRINT"REDUCED EXP. MAXIMUM = "INT(10*XE*V9)/10
3720 PRINT" BASELINE = "INT(10*BL*V9)/10:GOTO500
3800 B$="INDEX  ":GOSUB30:PRINT"J":V9=48/XE:X=0:FORI=SATOSESTEPDW
3810 IFV9(2)*RE+3)THENN=2*RE+3
3820 Y=ABS(ARZ(I)*V9):IFY>49THENY=49
3830 POKE1,X:POKE2,Y:SYS32468:N=N+1:NEXT:GOSUB34:PRINT"J":GOTO500
3900 B$="INDEX  ":GOSUB30:INPUT"CONSTANT ":V9:POKE1002,2*DW-1:NR=(SE-SA+1)/DW
3910 POKE1003,INT(NR/256):POKE1004,NRAND255:POKE1005,INT(V9/256)
3920 POKE1006,V9AND255:ARZ(SA)=ARZ(SA):SYS31333:V9=256*PEEK(1005)+PEEK(1006)
3930 PRINT"CONSTANT "V9:GOTO500
4000 Y=2500:DR=59457:FL=59469:POKEDR,0:POKEDR+2,255:RETURN
4010 GOSUB4000:K$="H" GOSUB4200:K$="M0.100" GOSUB4200
4020 K$="M1.350.10" GOSUB4200:K$="M10.1500" GOSUB4200
4030 INPUT"COMMENT ",K$:IFK$="END"THENK$="H" GOSUB4200:GOTO500
4040 IFF$="E"THENY=Y+70:K$="M10."*STF$*Y GOSUB4200:GOTO4030
4050 K$="P"*K$:GOSUB4200:Y=Y+70:K$="M10."*STF$*Y GOSUB4200:GOTO4030
4200 K$=K$+CHP$(13):FORI=1TOLEN(K$):I$=MID$(K$,I,1):IFI$="."THENI$=","
4210 POKEDR,0:POKEDR,ASC(I$)+128:WAITFL,2:NEXT:RETURN
4300 INPUT"CONSTANT",V9:GOSUB4000:K$="H" GOSUB4200:Y=Y+130:K$="M0."*STF$*Y
4310 GOSUB4200:K$="D3500."*STF$*Y GOSUB4200:K$="H" GOSUB4200:GOTO500

```

```

4500 INPUT"SIM-INDEX:  START ";SA:PRINTTAB(13);:INPUT"STOP ";SE
4510 INPUT"EXP-INDEX:  START ";V9:PRINTTAB(13);:INPUT"STEP ";DW
4520 POKE1002,2*DW-1:POKE1003,(SE-SA+1)AND255:POKE1004,INT((SE-SA+1)/256)
4530 A%(SA)=A%(SA):SYS32160:A%(V9)=A%(V9):SYS32171:GOTO500
4600 N=WA:P=0:T=0:FORI=1TON:PRINT"CHEMICAL SHIFT NO."I"II:"
4610 PRINT("S(I)")TAB(20)"OMEGA = ";:INPUTI$
4620 IFI$<>"+"THEN S(I)=VAL(I$)
4630 PRINT("R(I)")TAB(21)"1/T2 = ";:INPUTI$
4640 IFI$<>"+"THEN R(I)=VAL(I$)
4650 IFI=NTHENI=N+1:NEXT P(N)=1-P:T(H)=P/T:P(N):GOTO4800
4660 PRINT("T(I)")TAB(20)"1/TAU = ";:INPUTI$
4670 IFI$<>"+"THEN T(I)=VAL(I$)
4680 PRINT("P(I)")TAB(24)"P = ";:INPUTI$
4690 IFI$<>"+"THEN P(I)=VAL(I$)
4700 P=P+P(I):T=T+1/T(I):NEXT:STOP
4800 L=1:N=WE:FORJ=1TON-1STEP2:FORI=1TON-1STEP2:B(I,J)=T(L)
4810 B(I+1,J+1)=T(L):NEXT:L=L+1:NEXT
4820 L=1:FORI=1TON-1STEP2:B(I,I)=-R(L)-T(L):B(I+1,I+1)=B(I,I):L=L+1:NEXT
4830 L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,N+1)=P(L):L=L+1:NEXT:GOTO500
4900 B$="OMEGA " :GOSUB300:Z=0:IF((SE-SA)/DW)>560THENPRINT:GOTO4900
4910 INPUT"MAX(I): I-START = ":T9:FORX=SATOSESTEPDW:GOSUB500
4920 Y(Z)=Y:Z=Z+1:NEXT M=0:FORI=0TOZ-1:IFY(I)=0THENM=Y(I)
4930 NEXT:Y9=T9:FORI=1TOZ-1:A%(T9)=(X-BL)*Y(I)/M+BL:T9=T9+1:NEXT
4940 PRINT"SIM. CURVE STORED IN A%("V9") TO A%("T9-1")":GOTO500
5000 IFWA>2THEN5100
5010 A=T1/A2+T2/B2+T1*T2/A2/B2+(W+X)*T2*(T1*T2)
5020 B=(W+X)*(T1+T1*T2/B2)-(W+X)*(T2+T1*T2/A2)
5030 C=A*(T1+T2+T1*T2*((1-P1)/A2+P1/B2))
5040 D=B*T1*T2*(W*((1-2*P1)-X):Y=W*(C+D)/(A*T2+B*T2):RETURN
5100 N=WE:L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,I-1)=S(L)-X:B(I-1,I)=X-S(L):L=L+1:NEXT
5200 Y=0:FORI=1TON:FORJ=1TON+1:A(I,J)=B(I,J):NEXT:NEXT
5210 FORK=1TON:FORI=1TON:IFI=KTHEN5230
5220 F=A(I,K)/A(K,K):FORJ=*+1TON+1:A(I,J)=A(I,J)-A(K,J)*F:NEXT
5230 NEXT:NEXT:FORI=2TONSTEP2:Y=Y+A(I,N+1)*A(I,I):NEXT:Y=ABS(Y*Y):RETURN

```

AD-CONVERSION

30722	CLD		D8		216		
30723	JSR	49898	20	EA C2	32	234	194
30726	SEI		78		120		
30727	LDY	1000	AC	E8 03	172	232	3
30730	LDAZ	98	A5	52	165	98	
30732	STA	59457	8D	41 E8	141	65	232
30735	LDA	59468	AD	4C E8	173	76	232
30738	ANDIM	31	29	1F	41	31	
30740	ORAIM	193	09	C1	9	193	
30742	STAZ	84	85	54	133	84	
30744	STA	59468	8D	4C E8	141	76	232
30747	ORAIM	244	09	F4	9	244	
30749	STAZ	85	85	55	133	55	
30751	LDAIM	15	A9	0F	169	15	
30753	STA	59459	8D	43 E8	141	67	232
30756	LDAZ	85	A5	55	165	85	
30758	STA	59468	8D	4C E8	141	76	232
30761	LDAIM	0	A9	00	169	0	
30763	STAZ	94	85	5E	133	94	
30765	LDA	59469	AD	4D E8	173	77	232
30768	ANDIM	2	29	02	41	2	
30770	BEQ	249; [30765]	F0	F9	240	249	
30772	LDAIM	0	A9	00	169	0	
30774	STA	59459	8D	43 E8	141	67	232
30777	NOP		EA		234		
30778	LDA	59457	AD	41 E8	173	65	232
30781	ANDIM	15	29	0F	41	15	
30783	NOP		EA		234		
30784	NOP		EA		234		
30785	DEY		88		136		
30786	BNE	198; [30730]	D0	C6	208	198	
30788	LDYZ	84	A4	54	164	84	
30790	STY	59468	8C	4C E8	140	76	232
30793	LDY	59457	AC	41 E8	172	65	232
30796	CLI		58		88		
30797	JMP	50364	4C	BC C4	76	188	196

DA-CONVERSION

30800	CLD		D8		216		
30801	JSR	49898	20 EA C2		32	234	194
30804	LDA	59468	AD 4C E8		173	76	232
30807	ANDIM	30	29 1E		41	30	
30809	ORAIM	192	09 C0		9	192	
30811	STAZ	84	85 54		133	84	
30813	ORAIM	244	09 F4		9	244	
30815	STAZ	85	85 55		133	85	
30817	LDAIM	0	A9 00		169	0	
30819	STAZ	94	85 5E		133	94	
30821	LDAZ	97	A5 61		165	97	
30823	NOP		EA		234		
30824	NOP		EA		234		
30825	NOP		EA		234		
30826	STAZ	97	85 61		133	97	
30828	SEI		78		120		
30829	LDAZ	85	A5 55		165	85	
30831	STA	59468	8D 4C E8		141	76	232
30834	LDYIM	255	A0 FF		160	255	
30836	STY	59459	8C 43 E8		140	67	232
30839	LDA	59469	AD 4D E8		173	77	232
30842	ANDIM	2	29 02		41	2	
30844	BEQ	249; [30839]	F0 F9		240	249	
30846	LDAZ	97	A5 61		165	97	
30848	STA	59457	8D 41 E8		141	65	232
30851	LDAZ	84	A5 54		165	84	
30853	STA	59468	8D 4C E8		141	76	232
30856	LDAZ	98	A5 62		165	98	
30858	STA	59457	8D 41 E8		141	65	232
30861	CLI		58		88		
30862	RTS		60		96		
30863	NOP		EA		234		
30864	NOP		EA		234		
30865	NOP		EA		234		
30866	NOP		EA		234		
30867	NOP		EA		234		
30868	NOP		EA		234		
30869	NOP		EA		234		
30870	NOP		EA		234		
30871	NOP		EA		234		
30872	NOP		EA		234		
30873	NOP		EA		234		
30874	NOP		EA		234		
30875	NOP		EA		234		

PLOT-SPECTRUM

30894	CLD		D8	216	
30895	LDYIM	0	A0 00	160	0
30897	STY	59467	8C 4B E8	140	75 232
30900	STY	59457	8C 41 E8	140	65 232
30903	STYZ	88	84 58	132	88
30905	STYZ	89	84 59	132	89
30907	LDAIM	255	A9 FF	169	255
30909	STA	59459	8D 43 E8	141	67 232
30912	LDXIM	10	A2 0A	162	10
30914	LDAZ	30875	BD 9B 78	189	155 120
30917	STAZ	99	85 63	133	99
30919	JSR	31106	20 82 79	32	130 121
30922	DEX		CA	202	
30923	BNE	245; [30914]	D0 F5	208	245
30925	CLC		18	24	
30926	BCC	5; [30933]	90 05	144	5
30928	LDAIM	255	A9 FF	169	255
30930	STA	1001	8D E9 03	141	233 3
30933	LDAZ	88	A5 58	165	88
30935	STAZ	84	85 54	133	84
30937	LDAZ	89	A5 59	165	89
30939	STAZ	85	85 55	133	85
30941	JSR	31034	20 3A 79	32	58 121
30944	LDAIM	44	A9 2C	169	44
30946	STAZ	99	85 63	133	99
30948	JSR	31106	20 82 79	32	130 121
30951	LDYIM	0	A0 00	160	0
30953	LDAIY	68	B1 44	177	68
30955	ANDIM	127	29 7F	41	127
30957	STAZ	84	85 54	133	84
30959	INCZ	68	E6 44	230	68
30961	BNE	2; [30965]	D0 02	208	2
30963	INCZ	69	E6 45	230	69
30965	LDAIY	68	B1 44	177	68
30967	STAZ	85	85 55	133	85
30969	JSR	31766	20 16 7C	32	22 124
30972	LDAIM	44	A9 2C	169	44
30974	STAZ	99	85 63	133	99
30976	JSR	31106	20 82 79	32	130 121
30979	LDAZ	89	A5 59	165	89
30981	CLC		18	24	
30982	ADC	1002	6D EA 03	109	234 3
30985	STAZ	89	85 59	133	89
30987	BCC	2; [30991]	90 02	144	2
30989	INCZ	88	E6 58	230	88
30991	LDAZ	68	A5 44	165	68
30993	CLC		18	24	
30994	ADC	1003	6D EB 03	109	235 3
30997	STAZ	68	85 44	133	68
30999	BCC	2; [31003]	90 02	144	2
31001	INCZ	69	E6 45	230	69
31003	DEC	1001	CE E9 03	206	233 3
31006	BNE	181; [30933]	D0 B5	208	181
31008	DEC	1000	CE E8 03	206	232 3
31011	BPL	171; [30928]	10 AB	16	171
31013	LDAIM	13	A9 0D	169	13
31015	STAZ	99	85 63	133	99
31017	JSR	31106	20 82 79	32	130 121
31020	LDAIM	72	A9 48	169	72
31022	STAZ	99	85 63	133	99
31024	JSR	31106	20 82 79	32	130 121

31027	LDRIM	13	A9 0D	169	13	
31029	STAZ	99	85 63	133	99	
31031	JMP	31106	4C 82 79	76	130	121
31034	LDYIM	0	A0 00	160	0	
31036	STYZ	86	84 56	132	86	
31038	LDXIM	0	A2 00	162	0	
31040	LDAZ	85	A5 55	165	85	
31042	SEC		38	56		
31043	SBCY	30886	F9 A6 78	249	166	120
31046	STAZ	85	85 55	133	85	
31048	LDAZ	84	A5 54	165	84	
31050	INY		C8	200		
31051	SBCY	30886	F9 A6 78	249	166	120
31054	BCC	7:[31063]	90 07	144	7	
31056	STAZ	84	85 54	133	84	
31058	INX		E8	232		
31059	DEY		88	136		
31060	CLC		18	24		
31061	BCC	233:[31040]	90 E9	144	233	
31063	DEY		88	136		
31064	LDAZ	85	A5 55	165	85	
31066	ADCY	30886	79 A6 78	121	166	120
31069	STAZ	85	85 55	133	85	
31071	TXA		8A	138		
31072	BNE	6:[31080]	D0 06	208	6	
31074	BITC	86	24 56	36	86	
31076	BMI	6:[31084]	30 06	48	6	
31078	BPL	11:[31091]	10 08	16	11	
31080	LDXIM	128	A2 80	162	128	
31082	STXZ	86	86 56	134	86	
31084	ORAIM	48	09 30	9	48	
31086	STAZ	99	85 63	133	99	
31088	JSR	31106	20 82 79	32	130	121
31091	INY		C8	200		
31092	INY		C8	200		
31093	CPYIM	8	C0 08	192	8	
31095	BCC	197:[31038]	90 C5	144	197	
31097	LDAZ	85	A5 55	165	85	
31099	ORAIM	48	09 30	9	48	
31101	STAZ	99	85 63	133	99	
31103	NOP		EA	234		
31104	NOP		EA	234		
31105	NOP		EA	234		
31106	LDRIM	0	A9 00	169	0	
31108	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31111	LDRIM	100	A9 64	169	100	
31113	STAZ	98	85 62	133	98	
31115	DECZ	98	C6 62	198	98	
31117	BNE	252:[31115]	D0 FC	208	252	
31119	LDAZ	99	A5 63	165	99	
31121	ORAIM	128	09 80	9	128	
31123	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31126	LDA	59410	AD 12 E8	173	18	232
31129	CHPIM	255	C9 FF	201	255	
31131	BEQ	1:[31134]	F0 01	240	1	
31133	RTS		60	96		
31134	LDA	59469	AD 4D E8	173	77	232
31137	ANDIM	2	29 02	41	2	
31139	BEQ	241:[31126]	F0 F1	240	241	
31141	RTS		60	96		

TAB. 1: 30876-30885 68 13 48 48 49 44 48 77 13 72

TAB. 2	30886-30893	15	39	232	3	100	0	10	0
--------	-------------	----	----	-----	---	-----	---	----	---

OSC-SPECTRUM

31142	CLD		D8	216	
31143	LDAIM	255	A9 FF	169	255
31145	STA	59459	8D 43 E8	141	67 232
31148	SEI		78	120	
31149	LDAIM	204	A9 CC	169	204
31151	STA	59468	8D 4C E8	141	76 232
31154	LDAZ	68	A5 44	165	68
31156	STA	1000	8D E8 03	141	232 3
31159	LDAZ	69	A5 45	165	69
31161	STA	1001	8D E9 03	141	233 3
31164	LDYIM	0	A0 00	160	0
31166	LDA	1000	AD E8 03	173	232 3
31169	STAZ	68	85 44	133	68
31171	LDA	1001	AD E9 03	173	233 3
31174	STAZ	69	85 45	133	69
31176	LDA	1003	AD E8 03	173	235 3
31179	STA	1005	8D ED 03	141	237 3
31182	JMP	31822	4C 4E 7C	76	78 124
31185	CLC		18	24	
31186	BCC	2:[31190]	90 02	144	2
31188	LDXIM	255	A2 FF	162	255
31190	SEI		78	120	
31191	LDAIM	252	A9 FC	169	252
31193	STA	59468	8D 4C E8	141	76 232
31196	LDA	59469	AD 4D E8	173	77 232
31199	ANDIM	2	29 02	41	2
31201	BEQ	249:[31196]	F0 F9	240	249
31203	LDRIY	68	B1 44	177	68
31205	STA	59457	8D 41 E8	141	65 232
31208	INY		C8	200	
31209	BNE	2:[31213]	D0 02	208	2
31211	INCZ	69	E6 45	230	69
31213	LDAIM	204	A9 CC	169	204
31215	STA	59468	8D 4C E8	141	76 232
31218	LDRIY	68	B1 44	177	68
31220	STA	59457	8D 41 E8	141	65 232
31223	SEI		78	120	
31224	TYA		98	152	
31225	CLC		18	24	
31226	ADC	1002	6D EA 03	109	234 3
31229	BCC	2:[31233]	90 02	144	2
31231	INCZ	69	E6 45	230	69
31233	TAY		A8	168	
31234	DEX		CA	202	
31235	BNE	209:[31190]	D0 D1	208	209
31237	DEC	1005	CE ED 03	206	237 3
31240	BNE	202:[31188]	D0 CA	208	202
31242	LDA	59410	AD 12 E8	173	18 232
31245	CMPIM	255	C9 FF	201	255
31247	BEQ	171:[31164]	F0 AB	240	171
31249	CLI		58	88	
31250	RTS		60	96	

AD-SCREEN

31260	CLD		D8	216		
31261	LDA	59468	AD 4C E8	173	76	232
31264	ANDIM	31	29 1F	41	31	
31266	ORAIM	193	09 C1	9	193	
31268	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31271	STAZ	84	85 54	133	84	
31273	ORAIM	244	09 F4	9	244	
31275	STAZ	85	85 55	133	85	
31277	SEI		78	120		
31278	LDX	1005	AE ED 03	174	237	3
31281	STX	59457	8E 41 E8	142	65	232
31284	LDXIM	15	A2 0F	162	15	
31286	STX	59459	8E 43 E8	142	67	232
31289	LDAZ	85	A5 55	165	85	
31291	STA	59463	8D 4C E8	141	76	232
31294	LDA	59469	AD 4D E8	173	77	232
31297	ANDIM	2	29 02	41	2	
31299	BEQ	249; [31294]	F0 F9	240	249	
31301	LDAIM	0	A9 00	169	0	
31303	STA	59459	8D 43 E8	141	67	232
31306	LDA	59457	AD 41 E8	173	65	232
31309	ANDIM	15	29 0F	41	15	
31311	STAZ	86	85 56	133	86	
31313	LDAZ	84	A5 54	165	84	
31315	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31318	LDA	59457	AD 41 E8	173	65	232
31321	STAZ	87	85 57	133	87	
31323	LDAZ	87	A5 57	165	87	
31325	ROLA		2A	42		
31326	ROLZ	86	26 56	38	86	
31328	LDXIM	5	A2 05	162	5	
31330	LSRA		4A	74		
31331	DEX		CA	202		
31332	BNE	252; [31330]	D0 FC	208	252	
31334	STAZ	87	85 57	133	87	
31336	LDA	59456	AD 40 E8	173	64	232
31339	ANDIM	32	29 20	41	32	
31341	BNE	249; [31336]	D0 F9	208	249	
31343	LDAIM	32	A9 20	169	32	
31345	LDXIM	33	A2 21	162	33	
31347	STAX	32927	9D 9F 80	157	159	128
31350	DEX		CA	202		
31351	BNE	250; [31347]	D0 FA	208	250	
31353	LDAIM	160	A9 A0	169	160	
31355	LDXZ	86	A6 56	166	86	
31357	BEQ	6; [31355]	F0 06	240	6	
31359	STAX	32927	9D 9F 80	157	159	128
31362	DEX		CA	202		
31363	BNE	250; [31359]	D0 FA	208	250	
31365	LDXZ	87	A6 57	166	87	
31367	LDAX	31251	BD 13 7A	189	19	121
31370	LDXZ	86	A6 56	166	86	
31372	INX		E8	232		
31373	STAX	32927	9D 9F 80	157	159	128
31376	LDA	59410	AD 12 E8	173	13	232
31379	CMPIM	255	C9 FF	201	255	
31381	BEQ	150; [31277]	F0 96	240	150	
31383	CLI		58	88		
31384	RTS		60	96		

TAB. 3: 31251-31259 32 101 116 117 97 246 234 231 160

SMOOTH

31385	CLD		D8	216	
31386	LDYIM	0	A0 00	160	0
31388	LDIY	68	B1 44	177	68
31390	STAZ	84	85 54	133	84
31392	INY		C8	200	
31393	LDIY	68	B1 44	177	68
31395	STAZ	85	85 55	133	85
31397	INY		C8	200	
31398	LDIY	68	B1 44	177	68
31400	STAZ	86	85 56	133	86
31402	INY		C8	200	
31403	LDIY	68	B1 44	177	68
31405	STAZ	87	85 57	133	87
31407	CLC		18	24	
31408	BCC	5:[31415]	90 05	144	5
31410	LDAIM	255	A9 FF	169	255
31412	STA	1001	8D E9 03	141	233
31415	INY		C8	200	
31416	BNE	2:[31420]	D0 02	208	2
31418	INCZ	69	E6 45	230	69
31420	LDIY	68	B1 44	177	68
31422	STAZ	89	85 59	133	89
31424	INY		C8	200	
31425	BNE	2:[31429]	D0 02	208	2
31427	INCZ	69	E6 45	230	69
31429	LDIY	68	B1 44	177	68
31431	STAZ	94	85 5E	133	94
31433	LDAIM	0	A9 00	169	0
31435	STAZ	96	85 60	133	96
31437	CLC		18	24	
31438	LDAC	85	A5 55	165	85
31440	ADCZ	87	65 57	101	87
31442	BCC	3:[31447]	90 03	144	3
31444	INCZ	96	E6 60	230	96
31446	CLC		18	24	
31447	ADCZ	87	65 57	101	87
31449	BCC	3:[31454]	90 03	144	3
31451	INCZ	96	E6 60	230	96
31453	CLC		18	24	
31454	ADCZ	94	65 5E	101	94
31456	BCC	3:[31461]	90 03	144	3
31458	INCZ	96	E6 60	230	96
31460	CLC		18	24	
31461	STAZ	97	85 61	133	97
31463	ANDIM	3	29 03	41	3
31465	BEQ	11:[31478]	F0 08	240	11
31467	CLC		18	24	
31468	LDAC	85	A5 55	165	85
31470	ADCIM	1	69 01	105	1
31472	STAZ	97	85 61	133	97
31474	BCC	2:[31478]	90 02	144	2
31476	INCZ	96	E6 60	230	96

<SMOOTH>

31478	LDAZ	84	A5 54	165	84	
31480	CLC		18	24		
31481	ADCZ	86	65 56	101	86	
31483	ADCZ	86	65 56	101	86	
31485	ADCZ	89	65 59	101	89	
31487	ADCZ	96	65 60	101	96	
31489	STAZ	96	85 60	133	96	
31491	CLC		18	24		
31492	RORZ	96	66 60	102	96	
31494	ROPZ	97	66 61	102	97	
31496	CLC		18	24		
31497	RORZ	96	66 60	102	96	
31499	ROPZ	97	66 61	102	97	
31501	DEV		88	136		
31502	CPYIM	255	00 FF	192	255	
31504	BNE	2;[31508]	D0 02	208	2	
31506	DECZ	69	06 45	198	69	
31508	DEV		88	136		
31509	CPYIM	255	00 FF	192	255	
31511	BNE	2;[31515]	D0 02	208	2	
31513	DECZ	69	06 45	198	69	
31515	LDAZ	97	A5 61	165	97	
31517	STAIY	68	91 44	145	68	
31519	DEV		88	136		
31520	CPYIM	255	00 FF	192	255	
31522	BNE	2;[31526]	D0 02	208	2	
31524	DECZ	69	06 45	198	69	
31526	LDAZ	96	A5 60	165	96	
31528	STAIY	68	91 44	145	68	
31530	INY		08	200		
31531	BNE	2;[31535]	D0 02	208	2	
31533	INCZ	69	E6 45	230	69	
31535	INY		08	200		
31536	BNE	2;[31540]	D0 02	208	2	
31538	INCZ	69	E6 45	230	69	
31540	INY		08	200		
31541	BNE	2;[31545]	D0 02	208	2	
31543	INCZ	69	E6 45	230	69	
31545	LDAZ	86	A5 56	165	86	
31547	STAZ	84	85 54	133	84	
31549	LDAZ	87	A5 57	165	87	
31551	STAZ	85	85 55	133	85	
31553	LDAZ	89	A5 59	165	89	
31555	STAZ	86	85 56	133	86	
31557	LDAZ	94	A5 5E	165	94	
31559	STAZ	87	85 57	133	87	
31561	DEC	1001	0E E9 03	206	203	3
31564	BNE	9;[31575]	D0 09	208	9	
31566	DEC	1000	0E E8 03	206	202	3
31569	BPL	1;[31572]	10 01	16	1	
31571	RTS		60	96		
31572	JMP	31410	4C E2 7A	76	178	122
31575	JMP	31415	4C E7 7A	76	183	122

MAX-FIND

31578	CLD		D8	216		
31579	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31581	STA	1005	8D ED 03	141	237	3
31584	LDAZ	69	A5 45	165	69	
31586	STA	1004	8D EC 03	141	236	3
31589	DECZ	68	C6 44	198	68	
31591	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31593	CMPIM	255	C9 FF	201	255	
31595	BNE	2:[31599]	D0 02	208	2	
31597	DECZ	69	C6 45	198	69	
31599	LDYIM.	0	A0 00	160	0	
31601	STY	1000	8C E3 03	140	232	3
31604	STY	1001	8C E9 03	140	233	3
31607	STY	1002	8C EA 03	140	234	3
31610	STY	1003	8C EB 03	140	235	3
31613	CLC		18	24		
31614	BCC	5:[31621]	90 05	144	5	
31616	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
31618	STA	1009	8D F1 03	141	241	3
31621	INCZ	68	E6 44	230	68	
31623	BNE	2:[31627]	D0 02	208	2	
31625	INCZ	69	E6 45	230	69	
31627	LDRIY	68	B1 44	177	68	
31629	CMP	1002	CD EA 03	205	234	3
31632	BCS	8:[31642]	B0 08	176	8	
31634	INCZ	68	E6 44	230	68	
31636	BNE	2:[31640]	D0 02	208	2	
31638	INCZ	69	E6 45	230	69	
31640	BCC	57:[31699]	90 39	144	57	
31642	BNE	31:[31675]	D0 1F	208	31	
31644	INCZ	68	E6 44	230	68	
31646	BNE	2:[31650]	D0 02	208	2	
31648	INCZ	69	E6 45	230	69	
31650	LDRIY	68	B1 44	177	68	
31652	CMP	1003	CD EB 03	205	235	3
31655	BCC	42:[31699]	90 2A	144	42	
31657	BEQ	40:[31699]	F0 28	240	40	
31659	STA	1003	8D EB 03	141	235	3
31662	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31664	STA	1001	8D E9 03	141	233	3
31667	LDAZ	69	A5 45	165	69	
31669	STA	1000	8D E8 03	141	232	3
31672	CLC		18	24		
31673	BCC	24:[31699]	90 18	144	24	
31675	STA	1002	8D EA 03	141	234	3
31678	INCZ	68	E6 44	230	68	
31680	BNE	2:[31684]	D0 02	208	2	
31682	INCZ	69	E6 45	230	69	
31684	LDRIY	68	B1 44	177	68	
31686	STA	1003	8D EB 03	141	235	3

<MAX-FIND>

31689	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31691	STA	1001	8D E9 03	141	233	3
31694	LDAZ	69	A5 45	165	69	
31696	STA	1000	8D E8 03	141	232	3
31699	DEC	1009	CE F1 03	206	241	3
31702	BNE	175;[31623]	D0 AF	208	175	
31704	DEC	1008	CE F0 03	206	240	3
31707	BPL	163;[31616]	10 A3	16	163	
31709	SEC		38	56		
31710	LDA	1001	AD E9 03	173	233	3
31713	SBC	1005	ED ED 03	237	237	3
31716	STA	1007	8D EF 03	141	239	3
31719	LDA	1000	AD E8 03	173	232	3
31722	SBC	1004	ED EC 03	237	236	3
31725	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
31728	CLC		18	24		
31729	ROR	1006	6E EE 03	110	238	3
31732	ROR	1007	6E EF 03	110	239	3
31735	RTS		60	96		
31736	NOP		EA	234		
31737	NOP		EA	234		
31738	NOP		EA	234		
31739	NOP		EA	234		
31740	NOP		EA	234		
31741	NOP		EA	234		
31742	NOP		EA	234		
31743	NOP		EA	234		
31744	NOP		EA	234		
31745	NOP		EA	234		
31746	NOP		EA	234		
31747	NOP		EA	234		
31748	NOP		EA	234		
31749	NOP		EA	234		
31750	NOP		EA	234		
31751	NOP		EA	234		
31752	NOP		EA	234		
31753	NOP		EA	234		
31754	NOP		EA	234		
31755	NOP		EA	234		
31756	NOP		EA	234		
31757	NOP		EA	234		
31758	NOP		EA	234		
31759	NOP		EA	234		
31760	NOP		EA	234		
31761	NOP		EA	234		
31762	NOP		EA	234		
31763	NOP		EA	234		
31764	NOP		EA	234		
31765	NOP		EA	234		

<PLOT-SPECTRUM: OFF-SET>:CONT

31766	LDAZ	84	A5 54	165	84	
31768	ANDIM	128	29 80	41	128	
31770	BEQ	12:[31784]	F0 0C	240	12	
31772	LDAIM	0	A9 00	169	0	
31774	STAZ	84	85 54	133	84	
31776	LDAIM	100	A9 64	169	100	
31778	STAZ	85	85 55	133	85	
31780	JSR	31034	20 3A 79	32	58	121
31783	RTS		60	96		
31784	CLC		18	24		
31785	LDAZ	85	A5 55	165	85	
31787	ADC	1005	6D ED 03	109	237	3
31790	STAZ	85	85 55	133	85	
31792	LDAZ	84	A5 54	165	84	
31794	ADC	1004	6D EC 03	109	236	3
31797	STAZ	84	85 54	133	84	
31799	CMPI	10	C9 0A	201	10	
31801	BCC	8:[31811]	90 08	144	8	
31803	LDAIM	10	A9 0A	169	10	
31805	STAZ	84	85 54	133	84	
31807	LDAIM	5	A9 05	169	5	
31809	STAZ	85	85 55	133	85	
31811	JSR	31034	20 3A 79	32	58	121
31814	RTS		60	96		
31815	NOP		EA	234		
31816	NOP		EA	234		
31817	NOP		EA	234		
31818	NOP		EA	234		
31819	NOP		EA	234		
31820	NOP		EA	234		
31821	NOP		EA	234		

<OSC-SPECTRUM: EXT. TRIG.>

31822	LDXIM	207	A2 CF	162	207	
31824	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
31827	LDXIM	255	A2 FF	162	255	
31829	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
31832	LDX	1004	AE EC 03	174	236	3
31835	JMP	31185	4C D1 79	76	209	121

OSC-SPECTRUM+CONST

31838	CLD		D8	216		
31839	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
31841	STA	59459	8D 43 E8	141	67	232
31844	LDAIM	204	A9 CC	169	204	
31846	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31849	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31852	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31854	STAZ	98	85 62	133	98	
31856	LDAZ	69	A5 45	165	69	
31858	STAZ	99	85 63	133	99	
31860	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
31863	ANDIM	240	29 F0	41	240	
31865	BEO	1;[31868]	F0 01	240	1	
31867	RTS		60	96		
31868	LDYIM	0	A0 00	160	0	
31870	SEI		78	120		
31871	LDXIM	207	A2 CF	162	207	
31873	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
31876	LDXIM	255	A2 FF	162	255	
31878	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
31881	LDAZ	98	A5 62	165	98	
31883	STAZ	68	85 44	133	68	
31885	LDAZ	99	A5 63	165	99	
31887	STAZ	69	85 45	133	69	
31889	LDA	1003	AD EB 03	173	235	3
31892	STAZ	88	85 58	133	88	
31894	LDA	1004	AD EC 03	173	236	3
31897	STAZ	89	85 59	133	89	
31899	CLC		18	24		
31900	BCC	4;[31906]	90 04	144	4	
31902	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
31904	STAZ	89	85 59	133	89	
31906	SEI		78	120		
31907	LDAIM	252	A9 FC	169	252	
31909	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31912	LDA	59459	AD 4D E8	173	77	232
31915	ANDIM	2	29 02	41	2	
31917	BEO	249;[31912]	F0 F9	240	249	
31919	LDAIY	68	B1 44	177	68	
31921	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31924	INCZ	68	E6 44	230	68	
31926	BHE	2;[31930]	D0 02	208	2	
31928	INCZ	69	E6 45	230	69	
31930	LDAIM	204	A9 CC	169	204	
31932	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31935	LDAIY	68	B1 44	177	68	
31937	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31940	SEI		78	120		
31941	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31943	CLC		18	24		
31944	ADC	1002	6D EA 03	109	234	3
31947	STAZ	68	85 44	133	68	
31949	BCC	2;[31953]	90 02	144	2	
31951	INCZ	69	E6 45	230	69	
31953	SEI		78	120		

<OSC-SPECTRUM+CONST>

31941	LDAZ	68	A5 44	165	68	
31943	CLC		18	24		
31944	ADC	1002	6D EA 03	109	234	3
31947	STAZ	68	85 44	133	68	
31949	BCC	2:[31953]	90 02	144	2	
31951	INCZ	69	E6 45	230	69	
31953	SEI		78	120		
31954	LDAIM	252	A9 FC	169	252	
31956	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31959	LDA	59469	AD 4D E8	173	77	232
31962	ANDIM	2	29 02	41	2	
31964	BEQ	249:[31959]	F0 F9	240	249	
31966	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
31969	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31972	LDXIM	2	A2 02	162	2	
31974	DEX		CA	202		
31975	BNE	253:[31974]	D0 FD	208	253	
31977	LDAIM	204	A9 CC	169	204	
31979	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
31982	LDA	1006	AD EE 03	173	238	3
31985	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
31988	SEI		78	120		
31989	LDXIM	2	A2 02	162	2	
31991	DEX		CA	202		
31992	BNE	253:[31991]	D0 FD	208	253	
31994	DECZ	89	06 59	198	89	
31996	BNE	164:[31906]	D0 A4	208	164	
31998	DECZ	88	06 59	198	88	
32000	BPL	156:[31902]	10 9C	16	156	
32002	LDA	59410	AD 12 E8	173	18	232
32005	CMPIM	255	C9 FF	201	255	
32007	BNE	3:[32012]	D0 03	208	3	
32009	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124
32012	CMPIM	254	C9 FE	201	254	
32014	BNE	2:[32018]	D0 02	208	2	
32016	CLI		58	88		
32017	RTS		60	96		
32018	CMPIM	253	C9 FD	201	253	
32020	BEQ	15:[32037]	F0 0F	240	15	
32022	CMPIM	247	C9 F7	201	247	
32024	BEQ	40:[32066]	F0 28	240	40	
32026	CMPIM	251	C9 FB	201	251	
32028	BEQ	65:[32095]	F0 41	240	65	
32030	CMPIM	223	C9 DF	201	223	
32032	BEQ	90:[32124]	F0 5A	240	90	
32034	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124

<OSC-SPECTRUM+CONST>

32037	LDA	1006	AD EE 03	173	238	3
32040	CLC		18	24		
32041	ADCIM	1	69 01	105	1	
32043	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32046	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
32049	ADCIM	0	69 00	105	0	
32051	CMPIM	16	C9 10	201	16	
32053	BCC	5:[32060]	90 05	144	5	
32055	LDAIM	0	A9 00	169	0	
32057	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32060	STA	1005	8D ED 03	141	237	3
32063	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124
32066	LDA	1006	AD EE 03	173	238	3
32069	CLC		18	24		
32070	ADCIM	10	69 0A	105	10	
32072	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32075	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
32078	ADCIM	0	69 00	105	0	
32080	CMPIM	16	C9 10	201	16	
32082	BCC	5:[32089]	90 05	144	5	
32084	LDAIM	0	A9 00	169	0	
32086	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32089	STA	1005	8D ED 03	141	237	3
32092	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124
32095	SEC		38	56		
32096	LDA	1006	AD EE 03	173	238	3
32099	SBCIM	1	E9 01	233	1	
32101	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32104	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
32107	SBCIM	0	E9 00	233	0	
32109	BOS	7:[32118]	B0 07	176	7	
32111	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
32113	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32116	LDAIM	15	A9 0F	169	15	
32118	STA	1005	8D ED 03	141	237	3
32121	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124
32124	SEC		38	56		
32125	LDA	1006	AD EE 03	173	238	3
32128	SBCIM	10	E9 0A	233	10	
32130	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32133	LDA	1005	AD ED 03	173	237	3
32136	SBCIM	0	E9 00	233	0	
32138	BOS	7:[32147]	B0 07	176	7	
32140	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
32142	STA	1006	8D EE 03	141	238	3
32145	LDAIM	15	A9 0F	169	15	
32147	STA	1005	8D ED 03	141	237	3
32150	JMP	31870	4C 7E 7C	76	126	124
32153	NOP		EA	234		
32154	NOP		EA	234		
32155	NOP		EA	234		
32156	NOP		EA	234		
32157	NOP		EA	234		
32158	NOP		EA	234		
32159	NOP		EA	234		

OSC-OVERLAY

32160	LDZ	68	A5 44	165	68	
32162	STA	1000	8D E8 03	141	232	3
32165	LDZ	69	A5 45	165	69	
32167	STA	1001	8D E9 03	141	233	3
32170	RTS		60	96		
32171	CLD		D8	216		
32172	LDA	1000	AD E8 03	173	232	3
32175	STAZ	86	85 56	133	86	
32177	LDA	1001	AD E9 03	173	233	3
32180	STAZ	87	85 57	133	87	
32182	LDAIM	255	A9 FF	169	255	
32184	STA	59459	8D 43 E8	141	67	232
32187	LDAIM	204	A9 CC	169	204	
32189	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
32192	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
32195	LDZ	68	A5 44	165	68	
32197	STAZ	84	85 54	133	84	
32199	LDZ	69	A5 45	165	69	
32201	STAZ	85	85 55	133	85	
32203	LDYIM	0	A0 00	160	0	
32205	SEI		78	120		
32206	LDXIM	207	A2 CF	162	207	
32208	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
32211	LDXIM	255	A2 FF	162	255	
32213	STX	59456	8E 40 E8	142	64	232
32216	LDXIM	3	A2 03	162	3	
32218	LDZ	84	B5 54	181	84	
32220	STAZ	94	95 5E	149	94	
32222	DEX		CA	202		
32223	BPL	249, [32218]	10 F9	16	249	
32225	LDA	1004	AD EC 03	173	236	3
32228	STAZ	99	85 63	133	99	
32230	LDX	1003	AE E8 03	174	235	3
32233	CLC		18	24		
32234	BCC	2, [32238]	90 02	144	2	
32236	LDXIM	255	A2 FF	162	255	
32238	SEI		78	120		
32239	LDAIM	252	A9 FC	169	252	
32241	STA	59468	8D 4C E8	141	76	232
32244	LDA	59469	AD 4D E8	173	77	232
32247	ANDIM	2	29 02	41	2	
32249	BEQ	249, [32244]	F0 F9	240	249	
32251	LDIY	94	B1 5E	177	94	
32253	STA	59457	8D 41 E8	141	65	232
32256	INCZ	94	E6 5E	230	94	
32258	BNE	2, [32262]	D0 02	208	2	
32260	INCZ	95	E6 5F	230	95	

DRAW-XY

32368	LDVIM	0	A0 00	160	0	
32370	STYZ	68	84 44	132	68	
32372	STYZ	69	84 45	132	69	
32374	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32376	LSRA		4A	74		
32377	TAX		AA	170		
32378	BEQ	14:[32394]	F0 0E	240	14	
32380	LDAIM	80	A9 50	169	80	
32382	CLC		18	24		
32383	ADCZ	68	65 44	101	68	
32385	STAZ	68	85 44	133	68	
32387	BCC	2:[32391]	90 02	144	2	
32389	INCZ	69	E6 45	230	69	
32391	DEX		CA	202		
32392	BNE	242:[32380]	D0 F2	208	242	
32394	LDAIM	135	A9 87	169	135	
32396	STAZ	95	85 5F	133	95	
32398	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32400	LSRA		4A	74		
32401	CLC		18	24		
32402	ADCIM	128	69 80	195	128	
32404	STAZ	94	85 5E	133	94	
32406	BCC	2:[32410]	90 02	144	2	
32408	INCZ	95	E6 5F	230	95	
32410	SEC		38	56		
32411	LDAZ	94	A5 5E	165	94	
32413	SBCZ	68	E5 44	229	68	
32415	STAZ	68	85 44	133	68	
32417	LDAZ	95	A5 5F	165	95	
32419	SBCZ	69	E5 45	229	69	
32421	STAZ	69	85 45	133	69	
32423	LDAIV	68	B1 44	177	68	
32425	LDXIM	15	A2 0F	162	15	
32427	CMPL	32352	DD 60	221	96	126
32430	BEQ	3:[32435]	F0 03	240	3	
32432	DEX		CA	202		
32433	BNE	248:[32427]	D0 F8	208	248	
32435	STXZ	94	86 5E	134	94	
32437	RTS		60	96		
32438	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32440	ANDIM	1	29 01	41	1	
32442	BEQ	12:[32456]	F0 0C	240	12	
32444	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32446	ANDIM	1	29 01	41	1	
32448	BEQ	3:[32453]	F0 03	240	3	
32450	LDXIM	8	A2 08	162	8	
32452	RTS		60	96		

<DRAW-XY>

32453	LDXIM	4	A2 04	162	4	
32455	RTS		60	96		
32456	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32458	ANDIM	1	29 01	41	1	
32460	BEQ	3:[32465]	F0 03	240	3	
32462	LDXIM	2	A2 02	162	2	
32464	RTS		60	96		
32465	LDXIM	1	A2 01	162	1	
32467	RTS		60	96		
32468	CLD		D8	216		
32469	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32471	CMPIM	160	C9 A0	201	160	
32473	BCC	1:[32476]	90 01	144	1	
32475	RTS		60	96		
32476	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32478	CMPIM	50	C9 32	201	50	
32480	BCC	1:[32483]	90 01	144	1	
32482	RTS		60	96		
32483	JSR	32368	20 70 7E	32	112	126
32486	JSR	32438	20 B6 7E	32	182	126
32489	TXA		8A	138		
32490	ORAZ	94	05 5E	5	94	
32492	TAX		AA	170		
32493	LDAZ	32352	BD 60 7E	189	96	126
32496	STAIY	68	91 44	145	68	
32498	RTS		60	96		
32499	CLD		D8	216		
32500	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32502	CMPIM	160	C9 A0	201	160	
32504	BCC	1:[32507]	90 01	144	1	
32506	RTS		60	96		
32507	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32509	CMPIM	50	C9 32	201	50	
32511	BCC	1:[32514]	90 01	144	1	
32513	RTS		60	96		
32514	JSR	32368	20 70 7E	32	112	126
32517	JSR	32438	20 B6 7E	32	182	126
32520	TXA		8A	138		
32521	EORIM	255	49 FF	73	255	
32523	ANDIM	15	29 0F	41	15	
32525	ANDZ	94	25 5E	37	94	
32527	TAX		AA	170		
32529	LDAZ	32352	BD 60 7E	189	96	126
32531	STAIY	68	91 44	145	68	
32533	RTS		60	96		

TAB. 4 (32352-32367)

32	123	126	97	108	98	127	252
124	255	226	236	225	254	251	160

PLOT-XY

32368	LDYIM	0	A0 00	160	0	
32370	STYZ	68	84 44	132	68	
32372	STYZ	69	84 45	132	69	
32374	LDAZ	2	A5 02	165	2	
32376	LSRA		4A	74		
32377	TAX		AA	170		
32378	BEQ	14; [32394]	F0 0E	240	14	
32380	LDAIM	80	A9 50	169	80	
32382	CLC		18	24		
32383	ADCZ	68	65 44	101	68	
32385	STAZ	68	85 44	133	68	
32387	BCC	2; [32391]	90 02	144	2	
32389	INCZ	69	E6 45	230	69	
32391	DEX		CA	202		
32392	BNE	242; [32380]	D0 F2	208	242	
32394	LDAIM	131	A9 83	169	131	
32396	STAZ	95	85 5F	133	95	
32398	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32400	LSRA		4A	74		
32401	CLC		18	24		
32402	ADCIM	192	69 00	105	192	
32404	STAZ	94	85 5E	133	94	
32406	BCC	2; [32410]	90 02	144	2	
32408	INCZ	95	E6 5F	230	95	
32410	SEC		38	56		
32411	LDAZ	94	A5 5E	165	94	
32413	SBCZ	68	E5 44	229	68	
32415	STAZ	68	85 44	133	68	
32417	LDAZ	95	A5 5F	165	95	
32419	SBCZ	69	E5 45	229	69	
32421	STAZ	69	85 45	133	69	
32423	LDAIY	68	B1 44	177	68	
32425	LDXIM	15	A2 0F	162	15	
32427	CMPIX	32352	D0 50 7E	221	96	126
32430	BEQ	3; [32435]	F0 03	240	3	
32432	DEX		CA	202		
32433	BNE	248; [32427]	D0 F8	208	248	
32435	STXZ	94	86 5E	134	94	
32437	RTS		60	96		
32438	LDAZ	1	A5 01	165	1	
32440	ANDIM	1	29 01	41	1	
32442	BEQ	12; [32456]	F0 0C	240	12	
32444	LDAZ	2	A5 0C	165	2	
32446	ANDIM	1	29 01	41	1	
32448	BEQ	3; [32453]	F0 03	240	3	
32450	LDXIM	3	A2 08	162	3	
32452	RTS		60	96		
32453	LDXIM	4	A2 04	162	4	
32455	RTS		60	96		
32456	LDAZ	2	A5 0C	165	2	
32458	ANDIM	1	29 01	41	1	
32460	BEQ	3; [32465]	F0 03	240	3	
32462	LDXIM	2	A2 0C	162	2	
32464	RTS		60	96		
32465	LDXIM	1	A2 01	162	1	
32467	RTS		60	96		

<PLOT-XY>

32468	CLD		D8	216			
32469	LDAZ	1	A5 01	165	1		
32471	CMPIM	160	C9 A0	201	160		
32473	BCC	1:[32476]	90 01	144	1		
32475	RTS		60	96			
32476	LDAZ	2	A5 02	165	2		
32478	CMPIM	50	C9 32	201	50		
32480	BCC	1:[32483]	90 01	144	1		
32482	RTS		60	96			
32483	JSR	32368	20 70 7E	32	112	126	
32486	JSR	32438	20 B6 7E	32	182	126	
32489	TXA		8A	138			
32490	ORAZ	94	05 5E	5	94		
32492	TAX		AA	170			
32493	LDAZ	32352	BD 60 7E	189	96	126	
32496	STAIY	68	91 44	145	68		
32498	RTS		60	96			
32499	CLD		D8	216			
32500	LDAZ	1	A5 01	165	1		
32502	CMPIM	160	C9 A0	201	160		
32504	BCC	1:[32507]	90 01	144	1		
32506	RTS		60	96			
32507	LDAZ	2	A5 02	165	2		
32509	CMPIM	50	C9 32	201	50		
32511	BCC	1:[32514]	90 01	144	1		
32513	RTS		60	96			
32514	JSR	32368	20 70 7E	32	112	126	
32517	JSR	32438	20 B6 7E	32	182	126	
32520	TXA		8A	138			
32521	EORIM	255	49 FF	73	255		
32523	ANDIM	15	29 0F	41	15		
32525	ANDZ	94	25 5E	37	94		
32527	TAX		AA	170			
32528	LDAZ	32352	BD 60 7E	189	96	126	
32531	STAIY	68	91 44	145	68		
32533	RTS		60	96			

TAB. 4 32352-32367

32	123	126	97	100	98	127	253
124	255	226	236	225	254	251	160

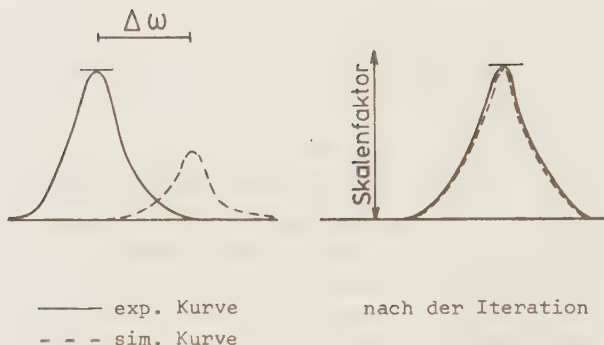
ANHANG 3

LINEFIT N: off-line Programm zur iterativen Auswertung
des Zweiseitenproblems

Verzeichnis der Unterprogramme

- SP Speichern der experimentellen Werte auf Band.
Die Datenaufnahmen können mit beliebigen Namen
(bis zu 16 Zeichen) versehen sein. Beim Aufruf
wird das mit Namen versehene Datenfile gezielt
geladen. Nach 'SP' die RETURN-Taste drücken,
dann 'S', dann Record/Play gleichzeitig drücken.
- PN Eingabe neuer Parameter, die bisherigen Größen
erscheinen in Klammern.
- WN Korrektur jeweils eines, falsch eingegebenen,
experimentellen Wertepaares.
- PL Ausdrucken der Parameter, mit denen das Programm
zur Zeit arbeitet.
- WL Ausdrucken der experimentellen Werte; es werden
die ursprünglichen Omega-Werte sowie die durch
Maximaanpassung modifizierten Omega-Werte ange-
geben. Zur Maximaverschiebung s. Unterprogramm 'M'.
- T Eingabe (Korrektur) eines neuen τ_A -Wertes, der
bisherige τ_A -Wert steht in Klammern.
- PA Eingabe eines neuen Molenbruchs p_A , der bisherige
 p_A -Wert steht in Klammern.
- D/2 Eingabe einer neuen Verschiebung $\Delta/2$, der bis-
herige $\Delta/2$ -Wert erscheint in Klammern.
- D1 Ausdrucken der berechneten Funktionswerte an der
Stelle der experimentellen Omega-Werte.
- D2 Ausdrucken einer Tabelle mit den experimentellen
Omega-Werten, den experimentellen Kurvenwerten
und den simulierten Funktionswerten.

- DS Ausdrucken von berechneten Funktionswerten in einem frei wählbaren Omega-Bereich.
- Z1 Zeichnen der simulierten Kurve auf dem Bildschirm des Rechners; in die Funktion werden die experimentellen Omega-Werte eingesetzt.
- Z2 Zeichnen der experimentellen und der simulierten Kurven in ein Diagramm; in die Funktion werden die experimentellen Omega-Werte eingesetzt.
Symbole: ● exp. Kurve, 0 sim. Kurve
Die Bildschirmauflösung beträgt 2,6 % (1/38 beim CBM3032) bzw. 1,3 % (1/78 beim CBM8032) oder eine Zeichenlänge. Bei einer off-set Amplitude größer 1 erhöht sich die Auflösung.
Fallen innerhalb der Auflösungsgrenze zwei Symbole auf denselben Bildschirmpunkt, dann wird nur das experimentelle Zeichen ● dargestellt.
- ZS1 Zeichnen der simulierten Kurve in einem frei wählbaren Omega-Bereich.
- ZS2 Zeichnen der simulierten und der experimentellen Kurven in ein Diagramm; die Omega-Werte sind frei wählbar. Nur solche experimentellen Kurvenpunkte werden mit ausgedruckt, deren Omega-Wert sich nicht mehr als $\pm 0,5$ Hz von einem der vorgegebenen Omega-Werte unterscheidet. Symbolik und Priorität des Ausdrucks wie bei Z2.
- M Maxima-Iteration durch Intervallschachtelung.
Durch Faktorenanpassung werden die Maxima der experimentellen und der simulierten Kurve zur Deckung gebracht. Dabei verschieben sich alle ursprünglich eingegebenen Omega-Werte um einen Betrag $\Delta \omega$.



SH Ausdrucken einer Tabelle mit dem Abstand zwischen experimentellem und simuliertem Wert in % vom Skalenfaktor. Die Reihenfolge der Wertepaare richtet sich nach der ursprünglichen Eingabe. Die Entscheidung darüber, ob zuvor die Routine "M" als Unterprogramm aufzurufen ist, trifft eine interne Automatik.

VIS Berechnen und Speichern der simulierten Spektren für 10 τ_A -Werte.

Ausdruck einer Tabelle mit Genauigkeitsangabe in % (bezogen auf den Skalenfaktor) und der Summe der numerischen Fehlerquadrate.

Die gespeicherten Spektren können einzeln oder in beliebiger Reihenfolge ineinander dargestellt werden. Durch eine Reihe von GET-Funktionen wird das Programm flexibel. Dazu bei laufendem Programm die folgenden Tasten drücken:

A Abbruch des Unterprogramms VIS.

Wurde versehentlich "A" gedrückt, dann RETURN und GOTO5200. Wegbleiben des Cursors zeigt GET-Bereitschaft an.

- O Eingabe eines neuen off-sets für die Bildschirmdarstellung.
- C Löschen des Bildschirms.
- G Änderung der Grenzen; Ausdruck einer neuen Tabelle mit Genauigkeitsangaben und Fehlerquadraten.
- O-9 Ausdruck der gewählten Kurve.
Die Kopfzeile enthält τ_A , die Genauigkeit in % vom Skalenfaktor und die Summe der Fehlerquadrate.
Sollen die Kurven einzeln dargestellt werden, dann vor jeder neuen Kurve 'C' drücken.
Andernfalls werden die Kurven ineinandergestellt gezeichnet.

Das Programm erlaubt, die gespeicherten Spektren auch mittels eines Druckers darzustellen. Dazu wird frühestens nach beendeter Rechnung und Ausdruck der Tabelle 'D' gedrückt. Dann den gewünschten Zeilenabstand eingeben; 0 bedeutet Ausgabe ohne Leerzeile. Nach der Eingabe RETURN. Jetzt wie beim Zeichnen auf dem Bildschirm die Nummer des gewünschten Spektrums drücken.

FIT Iteration des besten τ_A -Wertes.

Der Anfangswert von τ_A kann größer oder kleiner als der Endwert des τ_A -Bereiches sein. Entsprechend ist $\Delta\tau_A$ zunächst positiv oder negativ. Als Grenzen (Start, Stop) sind die entsprechenden Wertepaarnummern einzugeben.

"MAX. IT.: OMEGA START = ": das experimentelle Maximum eingeben oder einen Omega-Wert in der Nähe davon. Schrittweite 1 bzw. bei sehr kleiner oder sehr großer Verschiebung 0,1.

Das Programm FIT paßt zu jedem τ_A -Wert selbsttätig die Maxima an (s. Programm 'M') und prüft nach der Berechnung eines simulierten Spektrums, ob die

Toleranzbedingung erfüllt ist. Begonnen wird mit der eingegebenen Anfangsgenauigkeit in % des Skalenfaktors. Wenn möglich, wird die Genauigkeit prozentweise bis zur vorgegebenen Endgenauigkeit herabgesetzt. Ist die Endgenauigkeit erreicht, erfolgt Prüfung, ob alle Werte innerhalb der Endgenauigkeit liegen. Ausgenommen davon sind Werte kleiner als 10 % des Maximums. Ist diese Prüfung negativ, läuft das Programm weiter. Bei jedem τ_A -Wert wird ein Zählerstand gespeichert, der angibt, bis zu welcher Wertepaarnummer experimentelle und simulierte Werte die Toleranzbedingung erfüllt haben. Nimmt dieser Zählerstand bei einem neuen τ_A -Wert und gleicher Genauigkeit in % ab, dann kehrt sich die Laufrichtung von τ_A um: $\Delta\tau_A \rightarrow -1/2 \Delta\tau_A$.

Angezeigt werden vom Programm τ_A , $\Delta\tau_A$ (im Ausdruck 'TD' genannt), die bereits erreichte Genauigkeit und die Abbruchstelle bei der verbesserten Genauigkeit.

Das Programm wird bei Erreichen der Endgenauigkeit oder Überschreiten des zulässigen τ_A -Bereiches abgebrochen.

Das laufende Programm kann durch Tastendruck beeinflusst werden:

A Abbruch der 'FIT'-Routine.

Z Ausdruck des bisher besten Zwischenergebnisses.

H Halbierung der Schrittweite $\Delta\tau_A$.

LSQ Iteration des besten τ_A -Wertes auf der Grundlage kleinster Fehlerquadrate.

Parallelausgabe der Zwischenergebnisse auf einen Drucker ist möglich.

Die Routine wird nur auf die vorgegebenen Werte angewendet (Abfrage "GRENZEN"). τ_A -Stop hat

hier keine Bedeutung.

Nimmt die Summe der Fehlerquadrate zu, dann erfolgt Umschaltung der Laufrichtung von τ_A und Halbierung der Schrittweite $\Delta\tau_A$. Dies geschieht so oft, wie bei der Eingabe festgelegt wurde.

Auch beim Erreichen der vorgegebenen Endgenauigkeit in % des Skalenfaktors bricht das Programm 'LSQ' ab. Während des Programms kann man nur mit der STOP-Taste abbrechen. Danach GOTO200 und RETURN eingeben.

Durch die Anzeige von $\tau_A, \Delta\tau_A$ (= TD), der Summe der Fehlerquadrate und der Genauigkeit in Prozent kann der Gang der Iteration verfolgt werden.

Z2D Ausgabe von Kurven zum Drucker analog 'Z2'.

Auflösung 1,3 %.

Z2DS Entsprechend 'Z2D', jedoch Auflösung von 0,2 % (1/468) durch programmierte Sonderzeichen.

DFIT Entspricht dem 'FIT'-Programm, jedoch parallele Bildschirm- und Druckerausgabe.

Bedienungsanleitung zum Programm LINEFIT N

1. Programm starten mit RUN (Buchstaben nacheinander eintippen, dann RETURN).

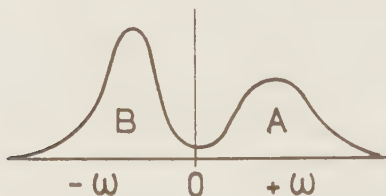
Allgemein gilt: nach jeder Eingabe die RETURN-Taste betätigen.

Wurde versehentlich RETURN gedrückt, ohne daß eine vorherige Eingabe erfolgt war, kann das Programm mit CONT und RETURN fortgesetzt werden.

Nach einer falschen Eingabe kann man die betreffende Routine neu starten, indem nach RETURN und der Anzeige 'READY' GOTO200 eingegeben wird.

Um ein Programm anzuhalten, ist die STOP-Taste zu drücken und danach entweder mit CONT oder GOTO200 fortzufahren.

- 2a. IN: Eingabe der Meßwerte über die Tastatur, ca. 15 bis 22 Werte. Der Molenbruch p_A und die Lebensdauer τ_A sind zu positiven ω -Werten zugehörig.



Das experimentelle Maximum wird aus dem Spektrum entnommen, wobei die Lage des Nullpunktes willkürlich ist. Als Skalenfaktor gilt die Höhe des Maximums.

$\Delta/2 \equiv \Delta/2$: chemische Verschiebung

T_{2A}, T_{2B} : natürliche Relaxationszeiten
gemäß $\Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi \cdot T_2)$

- 2b. EXT: Nach dem Einlesen der Werte werden die Parameter abgefragt, als Skalenfaktor gilt die Höhe des experimentellen Maximums. Die Werte können mit der Routine 'WL' angesehen werden. Da noch keine Maximumsiteration erfolgt ist, sind die Werte $\omega(\text{alt}) = \omega(\text{neu})$.
3. Falls unter 2a. Werte fehlerhaft eingegeben wurden, dann Korrektur mit 'WN' bzw. 'PN'.
4. Meßwerte auf Kassette speichern ?
Falls ja, nach 'Routine' den Befehl 'SP' geben;
Bezeichnung nicht länger als 12 Zeichen wählen.
Kassette zurückspulen, Record/Play gleichzeitig drücken, dann bei Bandanfang 'S' drücken.
5. ZS1: Zeichnen der simulierten Kurve.
Amplitudenfaktor: beliebiger Wert zum Ausfüllen des Bildschirms (10-100).

Off-set = 0: keine Verschiebung des Spektrums
auf dem Bildschirm

Off-set Amplitude = 1: keine Spreizung des
Spektrums

6. T: nach "Routine" neue Tau A-Werte eingeben, bis
optische Ähnlichkeit erreicht ist.

7. M: Maximum iterativ berechnen und experimentelle
und simulierte Maxima anpassen.

"MAX. IT.: START = ": ungefähren Omega-Wert in der
Nähe des Maximums angeben.

"SCHRITTWEITENFAKTOR = 1": zunächst Iteration des
Maximums mit Delta/32

"SCHRITTWEITENFAKTOR = 0,1": Beginn mit Delta/320-
Schritten

8. Z2: 0 berechnete Kurvenpunkte

● experimentelle Kurvenpunkte

Amplitudenfaktor: "I" eingeben; damit ist sicher-
gestellt, daß exp. und sim. Maxima übereinstimmen
(wenn vorher "M" ausgeführt wurde).

Off-set = 0 und off-set Amplitude = 1 eingeben,
damit das Spektrum nicht gedehnt wird.

9. wahlweise FIT, LSQ, VIS und bei Druckeranschluß
auch DFIT, Z2D, Z2DS.

```

5 T1=0 A2=0 T2=0 B2=0 W=0 X=0 P1=0 PRINT" " ##### LINE FIT N #####
10 V=1 PA=1 PE=38 NA=1 PRINT DEFFNNA(X)=T1/A2+T2/B2+T1*T2/A2/B2+(W*T2-X*T2+T1+T2
20 FORI=1TO38 C#=C#+1 " NEXT DEFFNB(X)=(W-X)*(T1+T1*T2/B2+(W+X)*(T2+T1+T2/A2)
30 DIMN(10),SV(10),T1(10):DEFFNC(X)=FNB(X)*(T1+T2+T1*T2*(C1-P1/A2+P1/B2))
40 DIMGP(3):DEFFND(X)=FNB(X)*T1*T2*(W*(1-2*P1)-X)
50 DEFFNY(X)=V*(FNC(X)+FND(X))/(FNA(X)*2+FNB(X)*2):PRINT"DATEN: 'EXT'ERN, 'I';
60 INPUT"N"PUT "R#:"INPUT"ZAHL DER MESSWERTE = ";K:DIMX(K),Y(K),U(K),P(K)
65 C#="I I I I" FORI=1TO4 C#=C#+C# NEXT HV=1/6 DIMN(5),M(5),A#="I I I I I"
70 FORI=0TO5 N#I=MID$(A#,I+1,1) FORJ=0TO5 L=0 IFJ=1THENL=85
75 M$(I)=M$(I)+CHR$(L):NEXTJ,I
80 DIMB(10,K):INPUT"EXP. MAXIMUM: OMEGA = ";XM:XX=XM:IFR#="IN"THEN130
90 INPUT"FILENAME ".A#:PRINT"DATENKASSETTE EINLEGEN, S' DRUECKEN"
100 GETR$=IFR#<"S"THEN100
110 DIMX$(K),Y$(K):OPEN1,1,0,A#;FORI=1TOK
120 INPUT#1 X$(I),Y$(I) X(I)=VAL(X$(I)):U(I)=X(I),Y(I)=VAL(Y$(I)):NEXT CLOSE1
125 GOTO160
130 PRINTTAB(12)"OMEGA:"TAB(24)"IM.:"PRINTTAB(12)"-----"TAB(24)"-----"
140 FORI=1TOK
150 PRINT"NR. "I:TAB(10):INPUTX(I):PRINTTAB(22)"J". INPUTY(I),U(I)=X(I) NEXT
160 PRINT("SK")TAB(14):INPUT"SK.-FAKTOR = ";SK:PRINT("T1")TAB(19);
170 INPUT"TAU A = ";T1:PRINT("P1")TAB(22):INPUT"PA = ";P1
180 PRINT("W")TAB(17):INPUT"DELTA/2 = ";W:PRINT("A2")TAB(21);
190 KS=1*SK:INPUT"T2A = ";A2:GOSUB8500:PRINT("B2")TAB(21):INPUT"T2B = ";B2
200 INPUT"ROUTINE " D# IFD#="PN"THENMT=0:GOTO160
202 IFD#="T"THENGOSUB8400:MT=0:GOTO200
204 IFD#="M"ORD#="SH"THEN800
205 IFD#="LSQ"THEN3000
206 IFD#="FIT"THEN3000
207 IFD#="DFIT"THEND#="D" GOTO3000
208 IFD#="PA"THENPRINT("P1")TAB(17):INPUT"PA = ";P1:GOSUB8500:MT=0:GOTO200
209 IFD#="D/2"THENPRINT("W")TAB(15):INPUT"DELTA/2 = ";W:MT=0:GOTO200
210 IFD#="SF"THEN2000
211 IFD#="WL"THEN2100
212 IFD#="WN"THEN2200
213 IFD#="PL"THEN2300
215 IFD#="VIS"THENPRINT"MAXIMAL"11"TAU A - WERTE ERLAUBT!":GOTO3000
220 PRINT("INT(1E3*AM+.5)/1E3")TAB(13):INPUT"AMPL.-FAKTOR = ";F#
225 AM=AF:V=AF*SK:IFF#<"I"THENAM=VAL(F#):V=AM*SK
227 IFD#="Z2D"ORD#="Z2DS"THENPRINTTAB(12)"ZEILENABSTAND = ";INPUTTZ
228 IFD#="Z2D"THENOPEN1,4:GOTO10000
229 IFD#="Z2DS"THENOPEN5,4.5:OPEN1,4:GOTO10000
230 IFD#="D1"THEN150
235 IFD#="DS"THEN270
240 IFD#="D2"THEN400
245 PRINT("OF")TAB(18):INPUT"OFF-SET = ";OF
250 PRINT("FK")TAB(12):INPUT"OFF-SET AMPL. = ";FK:IFD#="Z1"THEN450
260 IFI#="Z3"THEN500
270 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"TAB(33)"DELTA:"INPUT"OMEGA "S5
280 PRINTTAB(10)"J". INPUTS:PRINTTAB(11)"J". INPUTD5:IFD#="D3"THEN500
290 IFD#="D3L"THEN600

```

```

300 PRINT:FORX=SSTOESSSTEPD5:GOSUB8000:NEXTX:PRINT:GOTO200
350 PRINT:PRINT"OMEGA:"TAB(15)"IM.:"PRINT"-----"TAB(15)"-----"
360 FORL=1TOK:Y=X*L:PRINTINT(10*X+RA)/10TAB(14):FNY(X):NEXT:GOTO200
400 PRINT:PRINT"OMEGA:"TAB(12)"SIN.:"TAB(27)"EXP.:"PRINT"-----",
410 PRINTTAB(12)"-----"TAB(27)"-----"FORL=1TOK:Y=X(L)
420 PRINTINT(10*X+RA)/10:TAB(11):FNY(X):TAB(26):Y(L):NEXTL:GOTO200
450 PRINT:FORL=1TOK:Y=N*L:GOSUB6000:NEXTL:PRINT:GOTO200
500 PRINT:FORL=1TOK:Y=N*L:Y=OF+PA+37*Y*L/58*FK:Z=FNY(X):Z=OF+PA+37*Z/58*FK+FA
510 GOSUB7700:NEXTL:PRINT:GOTO200
600 PRINT:PRINT"OMEGA:"TAB(15)"IM.:"PRINT"-----"TAB(15)"-----"
610 FORX=SSTOESSSTEPD5:PRINTTAB(14)INT(1E5*FNY(X))+PA/1E6:NEXTX:GOTO200
650 PRINT:FORX=SSTOESSSTEPD5:Z=FNY(X):Z=OF+PA+37*Z/58*FK
660 FORL=1TOK:IFABS(X(L)-X)<RATHENY=OF+PA+37*Y(L)/58*FK:GOSUB7700:GOTO200
670 NEXTL:IFZ<RATHENPRINT"%"GOTO200
680 IFZ>RATHENPRINTTAB(38)"%"GOTO200
690 PRINTTAB(12)"o"
700 NEXTX:PRINT:GOTO200
800 IFD#="S"THENIFMT=1THEN1000
900 INPUT"MAX. ITERIEREN: START = ":X7
910 INPUT" SCHRITTWEITENFAKTOR = ":MF:GOSUB8000:IFD#="M"THEN200
1000 PRINT"TAU A = "T1:YL=0:FORL=1TOK:Y=X(L):Y=ABS(FNY(X))-Y(L):IFY>YLTHENYL=Y
1010 PRINTNR."LTAB(10)INT(100*Y/58*PA)":"TAB(20)INT(1E3*Y/58*PA)/10"N"
1020 NEXTL:PRINT"GROESSTE ABUEICHUNG = "INT(1000*Y/L/58*PA)/10"N":GOTO200
2000 INPUT"FILENAME: ":A:PRINT"KASSETTE EINLEGEN, DANN 'S' DRUECKEN"
2010 GET#1:IF#<"S"THEN2010
2020 OPEN1:1:1:A:FORI=1TOK:PRINT#1:U(I):"":Y(I):PRINT#1:POKE59411,53:T=T1
2040 IF T1-T<30THEN2040
2050 POKE59411,51:NEXTI:CLOSE1:GOTO200
2100 PRINT"DOM. ALT:"TAB(12)"OM. NEU:"TAB(26)"IM.:"
2110 PRINT"-----"TAB(12)"-----"TAB(26)"-----"
2120 FORL=1TOK:PRINTU(L):TAB(12)INT(10*X/L+PA)/10:TAB(25):Y(L):NEXT
2130 PRINT"MAX. EXP. "XX:SPC(3)"MAX. NEU. INT(100*OM+PA)/100:GOTO200
2200 INPUT"WELCHES WERTEPARA. AENDERN NR. = ":W:PRINTTAB(9)"OMEGA ":
2210 PRINTTAB(23)"IM.:"PRINTTAB(9)"-----"TAB(23)"-----"
2220 PRINT"ALT:"TAB(9):U(W):TAB(22):Y(W):PRINT"NEU:"TAB(9):INPUTU(W)
2230 PRINTTAB(21)"J".INPUTY(W):GOSUB2400:MT=0:GOTO200
2260 PRINT"J. PARAMETER:"PRINTTAB(2)"-----"
2300 PRINTTAB(5)"TAU A = "T1:PRINTTAB(5)"TAU B = "T2
2320 PRINTTAB(8)"PA = "P1:PRINT"DELTA/2 = "W
2350 PRINTTAB(7)"T2A = "A2:PRINTTAB(7)"T2B = "B2
2340 PRINT"SK.-FAKTOR = "SK:PRINT"EXP. MAX. = "XX:GOTO200
2400 FORL=1TOK:X(L)=U(L):NEXTX:MX=XX:RETURN
3000 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"TAB(33)"DELTA
3010 INPUT"TAU A ":"LT:PRINTTAB(20)"J".INPUTE:PRINTTAB(31)"J".INPUTD
3020 INPUT"GENDEX ":"G1:PRINTTAB(20)"J".INPUTG2:IFG1<0ORGE1<1THEN3020
3030 G2=-1:IFG2<1THEN3030
3040 INPUT"MAX. IT. OMEGA START = "X7:T8=TL-TD:W7=1:IFD<0THENW7=0
3050 PRINT" SCHRITTWEITENFAKTOR = "MF:I=0:Z=0:O1=0:O2=0
3060 T8=0:T9=0:W8=0:GF(2)=100:GF(1)=100:GF(3)=100:IFD#="VIS"THEN5000
3070 TL=TL+TD/10:INPUT"ENDGENAUIGKEIT IN % = "JEG:IFD#="LSQ"THEN20000
3080 IFD#="D"THENOPEN1:4:PRINT#1:"TAU A:"TL+TD:10:"TE."PA = "P1:"DELTA/2 = "W
3090 IFD#="D"THENPRINT#1:"ITEPATIION ZUNAECHST VON NR."G1"BIS NR."G2

```

```

3095 IFD#="D" THEN PRINT#1, "ENDGEGENNAEIGKEIT "EG"?"
3100 GETR# : IFR#="" THEN 3180
3110 IFR#="H" THEN TD=TD/2 : GOTO 3180
3120 A#="WERTE 1 -": B#="" : TAU A = " : IFGP(3)<100 THEN PRINT#1, K"MIT"GP(3), B#, T9
3130 IFD#="D" THEN IFGP(3)<100 THEN PRINT#1, A#, K"MIT"GP(3), B#, T9
3140 A#="WERTE " : IFGP(0)<100 THEN PRINT#1, G1"-"G2"MIT"GP(0), B#, T8
3150 IFD#="D" THEN IFGP(0)<100 THEN PRINT#1, A#, G1"-"G2"MIT"GP(0), B#, T8
3160 A#="BRECHE AB" : IFR#="A" THEN PRINT#1, MT=0 : IFD#="FIT" THEN 200
3170 IFD#="D" THEN IFR#="A" THEN PRINT#1, A# : CLOSE 1 : GOTO 200
3180 PRINT : I=I+1 : T1=TS+TD : GOSUB 8500 : IFW7=1 THEN IFT1 : TET THEN 3210
3195 IFW7=1 THEN IFT1 : TL THEN 3220
3195 IFW7=0 THEN IFT1 : TL THEN 3220
3200 GOTO 3330
3210 A#="ENDWERT ERREICHT" : IFD#="D" THEN PRINT#1, A#
3215 PRINT#1, A#="A" : GOTO 3120
3220 A#="ANFANGSWERT ERREICHT" : IFD#="D" THEN PRINT#1, A#
3225 PRINT#1, A#="A" : GOTO 3120
3230 IFD#="D" THEN PRINT#1 : PRINT#1, "3" I " TAU A = "T1, "DELTA TAU A = "TD
3235 PRINT#1, "3" I " TAU A = "T1 : GOSUB 8800
3400 FOR LZ=61 TO 62 : STEPS3 : IF Y(LZ)<K THEN 3420
3410 P(LZ)=FN Y(X(LZ))
3420 NEXT : FOR GA=EG TO 100 : GK=GA*%A.01 : W3=1 : FOR LZ=61 TO 62 : STEPS3 : IF Y(LZ)<K THEN 3440
3430 IF ABS(X(LZ)-P(LZ))>GK THEN Z5=LZ : Z2=ABS(LZ-61) : W3=0 : LZ=62
3440 NEXT : IF W3=1 THEN GP(2)=GA : GA=100
3450 NEXT : IF GP(2)=EG THEN IF ABS(G1-G2)=K-1 THEN 4200
3460 A#="" : INNERHALB TOLERANZ : B#="" : ABRUCH BEI NR. : PRINT "MIT"GP(2), A#
3470 IFD#="D" THEN PRINT#1, "MIT"GP(2), A# : IF GP(2)=EG THEN PRINT#1
3480 IF GP(2)=EG THEN PRINT "MIT"GP(2)-1, B# : Z5 : IFD#="D" THEN PRINT#1, "MIT"GP(2)-1, B# :
Z5
3500 IF GP(2)=EG THEN GP(0)=EG : T9=T1 : GOTO 4000
3510 TS=T1 : IF GP(2)<GP(1) THEN 3600
3520 IF GP(2)>GP(1) THEN 3700
3530 IF Z2=0 : Z1 THEN Z1=Z2 : GOTO 3100
3540 CR=CR+1 : IF CR=2 THEN A#="A" : GOTO 3120
3550 TD=-TD/2 : GOTO 3100
3600 IF W8=0 THEN IF GP(2)<GP(0) THEN GP(0)=GP(2) : T8=T1
3610 IF W8=1 THEN IF GP(2)<GP(3) THEN GP(3)=GP(2) : T9=T1
3620 GP(1)=GP(2) : Z1=Z2 : GOTO 3100
3700 CR=CR+1 : IF CR=2 THEN A#="A" : GOTO 3120
3710 GP(1)=GP(2) : Z1=Z2 : TD=-TD/2 : GOTO 3100
4000 W8=1 : ZP=0 : Z1=0 : Z2=0 : GP(1)=100 : G1=1 : G2=1 : IF 300 THEN G1=1 : G2=1
4010 A#="ITERATION MIT ALLEN WERTEN \ " : PRINT PRINT#1, G1"-"G2" \ " : PRINT
4020 PRINT "TAU A = "T1 : IFD#="D" THEN PRINT#1, A#, G1"-"G2" \ " : PRINT "CHR$(13)"TAU A = "T1
4030 GOTO 3400
4200 A#="INNERHALB TOLERANZ" : B#="WERTE 1 -": PRINT#1, K, A#, EG"?"
4210 A#="ERGEBNIS : TAU A = " : PRINT : MT=0 : PRINT#1, T1 : PRINT : IFD#="FIT" THEN 200
4220 PRINT#1 : PRINT#1, B#, A#, EG"?" : PRINT#1 : PRINT#1, A#, T1 : CLOSE 1 : GOTO 200
5000 ME=RES : TE=IL : TD : IFEV, 11 THEN 515
5010 LI=-1 : FOR TI=TL TO TESTE : TD : LI=LI+1 : T1=LI : T1 : LI : T1 : GOSUB 8500 : GOSUB 8800 : SW=LI : LI=0
5020 FOR I=1 TO 100 : I=1 : G1 : I=FN Y(X) : SW=LI : LI=SW : LI=SW : B=LI : I=FN Y(X) : T2
5030 ME=TI : SW=LI : I=INT 100*%A : LI=RA : 100 : ME=TI : GOSUB 8800
5100 GOTO 5100
5200 GETR# : IFR#="" THEN 5200
5210 IFR#="H" THEN 5300

```

```

5230 IFF#="C"THENPRINT"D" GOTO5200
5230 IFF#="A"THENMT=0 GOTO2300
5240 IFF#="D"THEN6200
5250 IFF#="O"THENS100
5260 NR=VAL(R#)-1 IFNR<0THENNR=9
5270 IFNR<0THEN5200
5280 PRINT"9"Z$:PRINT"TAU A = "T1(NR);SPC(5);N(NR)";SPC(5);SV(NR);FORL=1TOK
5300 Z=OF+PA+37*B(NR,L)/SK*FK:Y=OF+PA+37*Y(L)/SK*FK GOSUB7700 NEXT GOTO5200
5600 PRINT"Y G1" TAB 18: INPUT"START-NR. = " G1:G2=0
5610 PRINT"Y G2" TAB 20: INPUT"STOP-NR. = " G2:G3=-1 IFG2<G1THENS3=1
5620 GOSUB5400 GOTO5200
5800 FORL=0TOME PRINT"X"LI+1"■"TAU A = "T1(LI):IFT1(LI)=0THENPRINT GOTO5850
5810 NLI=100 FURGA=RATC100STEPRA G#=#A*SF*.01:W3=1:FORL2=G1TOG2STEP3
5820 IFAB#/(L2-E*LI-L2)/GKTHENW3=0:L2=G2
5830 NEXT L2 IFW3=1THENNLI=#A PRINTGA"■"SV(LI)*GA=100
5840 NEXTGA
5850 NEXTLI PRINT"BIN BEREIT ZUM ZEICHNEN" RETURN
6000 Y0=FN(X):Y=OF+PA+37*Y0/SK*FK:IFY<=RATHENPRINT"■" RETURN
6010 IFY>RATHENPRINTTAB(38)"■":RETURN
6020 PRINTTAB(Y)"o":RETURN
6200 PRINTTAB(13):INPUT"ZEILENABSTAND "ZT
6201 INPUT"AUFLÖSUNG: 0=1.3%, 1=0.2% ":W3:IFW3=1THENOPENS,4,5
6205 GETR$:IFR$=" "THEN6205
6210 NR=VAL(R#)-1 IFNR<0THENNR=9
6220 IFNR<0THEN6205
6230 OPEN1,4:PRINT#1,"NR."NR+1,"TAU A = "T1(NR),"PA = "P1,"DELTA/2 = "W
6240 PRINT#1,"WERTEPAAFE"1" BIS"62": GENAUIGKEIT"N(NR)"Z"
6260 PRINT#1,"WERTEPAAFE 1 BIS"K": SUMME DER FEHLERQUADRATE = "SV(NR):PRINT#1
6270 A#="●":B#="o":IFW3=1THENPRINT#5,M*(3):A#=#(3):B#=#(254)
6280 PRINT#1,"EXPERIMENTELLES SPEKTRUM "A#SPC(15)"SIMULIERTES SPEKTRUM: "B#
6300 PRINT#1,PRINT#1,C$:FCRL=1TOK:Z=77*B*NR/L/2*Y+PA:Y=77*Y(L)/SK*PA
6310 IFW3=1THENGOSUB10300 GOTO6330
6320 GOSUB10200
6330 NEXTL PRINT#1,C$ IFW3=1THENPRINT#5,M*(3):CLOSE5
6340 PRINT#1 CLOSE1 PRINT"AUSDRUCK NR."NR+1"BEENDET" GOTO5200
7700 IFY<=RATHENIFZ<=RATHENPRINT"■" RETURN
7730 IFAB#/(Y-Z)<K9THEN7760
7740 IFY>ZTHEN7790
7750 IFY<ZTHEN7820
7760 IFY<=RATHENPRINT"■" RETURN
7770 IFY>RATHENPRINTTAB(38)"■":RETURN
7780 PRINTTAB(Y)"*":RETURN
7790 IFZ<=RATHENPRINT"■"TAB(Y)"+" RETURN
7800 IFY<=RATHENPRINTTAB(2)"o"TAB(38)"■":RETURN
7810 PRINTTAB(2)"o"TAB(Y)"+" RETURN
7820 IFY<=RATHENPRINT"■"TAB(2)"o" RETURN
7830 IFZ<=RATHENPRINTTAB(Y)"+"TAB(38)"■":RETURN
7840 PRINTTAB(Y)"*"+TAB(2)"o" RETURN
8400 PRINT"Y T1"TAB(17): INPUT"TAU A = "T1
8500 I2=T1:P1=1-P1: RETURN
8600 GOTO102400 W=1:W3=1:W8=FN(W):M=#*NF,12 IFFW<M+CV8THENM=M
8810 FORN=4T012: N=M: M=CGN(1) *W*NF,12:W3=1
8820 W7=W8:W8=M:W8=FN(W):
8830 IFW3<V7THEN8850
8840 GOTO68800

```

```

8850 NEXTN IFV8<V7 THEN Y=X-M*V8=V7
8870 IFX=0 IFD$="S" THEN PRINT "SIM. MAXIMUM OMEGA = "INT(1E3*(X+RA)/1E3
8880 MT=1:AF=1/V8:AM=AF:VAM=SK:DF=ABS(XN-X7):IF(XM+DF-X7)>.1 THEN DF=-DF
8890 XM=XM+DF:FORL=1TOK(X(L)=X(L))+DF:NEXT:RETURN
10000 PRINT#1," PARAMETER:" PRINT#1," IFD$="LQ" THEN 10040
10030 PRINT#1,TAB(5)"TAU A = "T1 PRINT#1,TAB(5)"TAU B = "T2
10040 PRINT#1,TAB(8)"PA = "P1:PRINT#1," DELTA/2 = "W
10050 PRINT#1,TAB(7)"T2A = "A2:PRINT#1,TAB(7)"T2B = "B2
10060 PRINT#1,"SK.-FAKTOR = "SK:PRINT#1," EXP. MAX. = "XX
10065 IFD$="LQ" THEN PRINT#1,PRINT#1,"GRENZEN VON NR."G1"BIS NR."G2:GOTO20100
10070 PRINT#1," SIM. MAX. = "INT(100*(XM+RA)/100:PRINT#1
10075 A$="●" B$="○" IFD$="ZDS" THEN PRINT#5,M$(3) A$=H$(3) B$=CHR$(254)
10080 PRINT#1,"EXPERIMENTELLES SPEKTRUM "A$(PC(15))"SIMULIERTES SPEKTRUM "B$
10100 PRINT#1,PRINT#1,"STARTWERT OMEGA = "INT(100*(Y+1)+FA)/100 PRINT#1,C$
10110 FORL=1TOK(X=X(L):Y=77*(Y(L)/SK+RA-Z0=FN(Y(X)):Z=77*(Z0/SK+RA
10120 IFD$="ZDS" THEN GOSUB101000:NEXT:GOTO10150
10130 GOSUB10200:NEXT
10150 PRINT#1,C$:PRINT#1,"ENDWERT: OMEGA = ";INT(100*(X+RA)/100
10160 IFD$="ZDS" THEN PRINT#5,M$(3) CLOSE5 PRINT#1
10170 CLOSE1:GOTO2000
10200 IFABS(Y-Z)<.3 THEN PRINT#1,TAB(Y,"●" GOTO10220
10210 PRINT#1,TAB(Y,"●"CHR$(141)+TAB(Z),"○"
10220 IFL=HOPZT=0 THEN RETURN
10230 FORK3=1TOZT:PRINT#1:NEXT:RETURN
10300 IFABS(Y-Z)<.4V THEN PRINT#1,TAB(Y),H$(INT(5*(ABS(Y-Z))+FA)):GOTO10220
10310 PRINT#5,M$(INT(5*(Z-INT(Z))+RA))
10320 PRINT#1,TAB(Z)CHR$(254)CHR$(141)+TAB(Y)+H$(INT(5*(Y-INT(Y))+FA)):GOTO10220
20000 INPUT"WIE OFT DELTA TAU A MAX. HALBIEREN ",H2:SU=0:W9=0:H3=0
20010 INPUT"AUSGABE AUF DRUCKER: JA/NEIN "JA$:IFJA$="JA" THEN OPEN1,4:GOTO10000
20100 PRINT T1=TS+TD:SU=SU+1:SV=0:GOSUB8500:GOSUB8800:PRINT"TAU A = "T1" ";
20110 FORL=G1TOG2:STEPS3:GOSUB1:PA(L)=FHY(L):SV=SV+PA(L)*Y(L):T2=NEUTL:W9=W9+1
20210 FORGA=RAT0100:STEPSRA:GA=GA*SK/100:W3=1:FORL=G1TOG2:STEPS3
20220 IFABS(P(L)-Y(L))<.6 THEN W3=0:L=G2
20230 NEXTL:IFW3=1 THEN PRINTGA"" LQ "INT(1E3*(SV+PA)/1E3 GP=GA:GA=100
20240 IFW3=1 THEN IFJA$="JA" THEN PRINT#1,PRINT#1,"TAU A = "T1,GP,W" LQ "
20245 IFW3=1 THEN IFJA$="JA" THEN PRINT#1,INT(1E3*(SV+PA)/1E3
20250 NEXTGA:IFGP<EG THEN PRINT:MT=0:IFJA$="JA" THEN PRINT#1:CLOSE1
20255 IFGP<EG THEN 200
20300 GETR$:IFR$="A" THEN 20910
20350 TS=T1:IFW3=1 THEN 20500
20400 IFSV<UTHENTD=-TD:Z=H3+1
20500 IFH3<H2 THEN 20100
20900 PRINT T1=TS+TD:B$="BESTER WERT: TAU A = ":PRINTB$:T1
20910 IFJA$="JA" THEN PRINT#1,PRINT#1,B$:T1:CLOSE1
20920 MT=0:GOTO200
51000 PRINT("OF")TAB(18):INPUT"OFF-SET = ":OF
51100 PRINT("FK")TAB(12):INPUT"OFF-SET AMPL. = ":FK:GOTO5200

```

Lebenslauf von Sieghard Hellmann

geboren am: 21. Juni 1950
in: Bernburg/Saale
Familienstand: verheiratet, keine Kinder
Konfession: evangelisch
Schulen: 1957 bis 1960 Grundschule in Bernburg
1960 bis 1963 Grundschule in Bremerhaven
1963 bis 1969 Gymnasium an der Körnerschule II in Bremerhaven
Mai 1969 Abitur
Ausbildungsweg: SS 1970 bis WS 1978 Studium an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen, Bayern
Juli 1975 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
März 1978 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung mit Diplomzeugnis vom Dezember 1978
Januar 1979 bis Juni 1981 Promotion bei Herrn Prof. Dr. F. Dickert am Institut für Physikalische Chemie I als Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft
seit 1. Dezember 1980 Verwalter der Dienstgeschäfte eines Akademischen Rates



